Office - Peters Ha

Physikalische Zeitschrift

Berlin College Library
AUG 3 1926
Not to be Drawn

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 13. Ausgegeben am 1. Juli 1926. No. 713. Printed in Germany. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Herbert S. Harned u. Gösta Åkerlöf, Experimentelle Untersuchungen an wässerigen Lösungen einfacher gewöhnlicher Elektrolyte. S. 411—448.

W. Dällenbach, Zur Frage der Stabilität von Gasentladungen. II. S. 448—452.

Karl Lauch u. Walter Ruppert, Ein neues Verfahren zur Herstellung durchsichtiger, frei ausgespannter Metallhäutchen. S. 452—454.

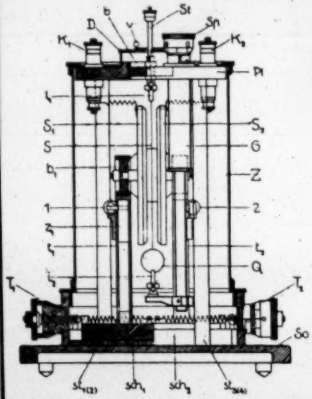
E. Waetzmann, Bemerkung über Sprünge in der Ohrempfindlichkeit. S. 455.

N. S. Nasarow, Über den Mechanismus der elektrischen Leitung in Metallen. S. 455—458.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Neuste Konstruktion!

Kugelepiskop. D.R.P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 13. 1. Juli 1926. Redaktionsschluß für No. 15 am 10. Juli 1926. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Herbert S. Harned u. Gösta Åkerlöf, Experimentelle Untersuchungen an wässerigen Lösungen einfacher gewöhnlicher Elektrolyte. S. 411.

W. Dällenbach, Zur Frage der Stabilität von Gasentladungen. II. S. 448.

Karl Lauch u. Walter Ruppert, Ein neues Verfahren zur Herstellung durchsichtiger, frei ausgespannter Metallhäutchen. S. 452.

E. Waetzmann, Bemerkungen über Sprünge in der Ohrempfindlichkeit. S. 455.

N. S. Nasarow, Über den Mechanismus der elektrischen Leitung in Metallen. S. 455.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Experimentelle Untersuchungen an wässerigen Lösungen einfacher gewöhnlicher Elektrolyte.

Von Herbert S. Harned und Gösta Åkerlöf.

Die Annahme vollständiger Dissoziation starker Elektrolyte ist seit vielen Jahren in einer langen Reihe von Untersuchungen von vielen Forschern[1]) als ein Mittel zur Beschreibung ihrer Eigenschaften herangezogen worden. Die Abweichungen des van't Hoffschen Koeffizienten, des „Dissoziationsgrades" in der klassischen Theorie von Arrhenius, von der Einheit, sind nach dieser Annahme auf Wirkungen des elektrostatischen Feldes der Ionen zurückzuführen. Die am weitesten ausgebildete Theorie für vollständige Dissoziation ist neuerdings von Debye und Hückel[2]) und Hückel[3]) gegeben worden. In Anbetracht der komplizierten Natur des Gegenstandes scheint ihre Theorie eine bemerkenswert genaue Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften einiger Elektrolyte zu geben. Wir glauben nicht, daß die bis jetzt ausgeführten Messungen nach Genauigkeit und Umfang für die Prüfung der Existenz von rein chemischen Bindungen in irgendeiner Elektrolytlösung ausreichen. Es scheint aber, als ob die Theorie von Debye und Hückel geeignet ist, zu prüfen, welche Elektrolyte den idealen Bedingungen vollständiger Dissoziation am nächsten kommen. In der Hoffnung, unsere Kenntnisse dieses Gegenstandes zu erweitern, ist vorliegende experimentelle Untersuchung an eineinwertigen, zweieinwertigen und einzweiwertigen Elektrolyten ausgeführt worden.

In dieser Absicht sind die elektromotorischen Kräfte von passend gewählten, reversiblen Ketten gemessen worden. Diese Kettenmessungen ermöglichen die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten in reiner Lösung oder in der Lösung eines anderen Elektrolyten. Die Aktivität eines Elektrolyten bei Anwesenheit eines anderen kann auch durch eine Löslichkeitsbestimmung gemessen werden. Diese Methode besitzt aber den Nachteil, daß sie nur für die Konzentration der gesättigten Lösung verwendet werden kann. Die erstere dagegen hat den Vorzug, nicht nur für reine Elektrolyte, sondern auch für gemischte Lösungen bei allen Konzentrationen verwendbar zu sein, wenn von sehr verdünnten Lösungen abgesehen wird. In diesen gibt sie nur in vereinzelten Fällen unter Anwendung äußerster Vorsicht brauchbare Messungen. In Lösungen von 0,01 normal bis zu den höchsten

1) Bjerrum, Proc. 7th Internat. Congr. Applied Chemistry, Sect. X, London 1909; 16 Skand. Naturforsk. Förhandl. 1916, 226; Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 321, 1918; Meddel. Kgl. Vet. Akad. Nobelinst. **5**, Nr. 16, 1919; Zeitschr. f. anorg. Chem. **109**, 275, 1920; Zeitschr. f. phys. Chem. **104**, 406, 1923; Gosh, Journ. Chem. Soc. **113**, 449, 627, 707 u. 790, 1918; Trans. Faraday Soc. **15**, 154, 1919; Journ. Chem. Soc. **117**, 823 u. 1390, 1920; Zeitschr. f. phys. Chem. **98**, 211, 1921; Hertz, Ann. Phys., Reihe 4, **37**, 1, 1912; vgl. auch R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, S. 163 u. f., Voß, Leipzig, 1922; Milner, Phil. Mag. **23**, 551, 1912; **25**, 742, 1913; **35**, 214 u. 352, 1918; Trans. Faraday Soc. **15**, 148, 1919; Sutherland, Phil. Mag. **14**, 1, 1907. Ausführliche Literaturzusammenstellungen geben Fricke, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 161, 1922 u. Ebert, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **18**, 134, 1921; vgl. auch Auerbach, Ergebn. exakt. Naturw. **1**, 228. Springer, Berlin, 1922.

2) Debye, Physik. Zeitschr. **24**, 334, 1923; **25**, 97, 1924; Debye u. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185 u. 305, 1923.

3) Hückel, Physik. Zeitschr. **26**, 93, 1925. Eine Darstellung der Theorie von Debye-Hückel gibt A. A. Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1080, 1924. Siehe auch die zusammenfassende Darstellung der ersten Arbeiten von Debye und Hückel: Hückel, Ergebn. d. exakt. Naturw. **3**, 199, 1924.

Konzentrationen gibt die Messung elektromotorischer Kräfte gewiß eine sehr allgemeine und leicht verwendbare Methode.

Eine thermodynamische Eigenschaft eines Elektrolyten, wie der Aktivitätskoeffizient, kann mathematisch ausgedrückt werden, ohne daß wir den Schwierigkeiten begegnen, die die Verwendung von Funktionen, welche Betrachtungen über Ionenbeweglichkeiten und ihre Änderungen mit der Konzentration erfordern, mit sich bringt. Damit ist es auch eine viel einfachere Aufgabe, die Thermodynamik der Elektrolyte in mathematischen Funktionen wiederzugeben, als z. B. die Leitfähigkeit der Elektrolyte. In der vorliegenden Untersuchung sind Messungen und Berechnungen der Resultate für folgende Ketten ausgeführt worden:

I. $H_2/HCl\ (m_1),\ MeCl\ (m_2)/HgCl/Hg$ oder $AgCl/Ag$
II. $H_2/HCl\ (m_1),\ MeCl_2\ (m_2)/HgCl/Hg$
III. $H_2/H_2SO_4\ (m_1),\ Me_2SO_4\ (m_2)/Hg_2SO_4/Hg$
IV. $Ag/AgCl/MeCl\ (m_1)/Me_xHg/MeCl\ (m_2)/AgCl/Ag$
V. $Ag/AgCl/MeCl_2\ (m_1)/Me_xHg/MeCl_2\ (m_2)/AgCl/Ag$
VI. $Hg/Hg_2SO_4/Me_2SO_4(m_1)/Me_xHg/Me_2SO_4\ (m_2)/Hg_2SO_4/Hg$
VII. $H_2/MeOH\ (m_1)Me_xHg/MeOH\ (m_2)/H_2$
VIII. $H_2/MeOH\ (m_1),MeCl\ m_2)/Me_xHg/MeOH\ (m_1)/H_2$
IX. $H_2/MeOH\ (m_1),\ Me_2SO_4\ (m_2/Me_xHg/MeOH\ (m_1)/H_2$
X. $H_2/HCl\ (m_1),\ MeCl\ (m_2)/$ges. $KCl/HgCl/Hg$
XI. $H_2/MeOH\ (m_1),\ MeCl\ (m_2/$ges. $KCl/HgCl/Hg$
XII. $H_2/H_2SO_4\ (m_1),\ Me_2SO_4\ (m_2)/$ges. $KCl/HgCl/Hg$
XIII. $H_2/MeOH\ (m_1),\ Me_2SO_4\ (m_2)/$ges. $KCl/HgCl/Hg$.

Me entspricht Kalium, Natrium, Lithium, Kalzium, Strontium oder Barium. Alle Messungen dieser Untersuchung sind bei 25° C ausgeführt.

I. Übersicht der experimentellen Methoden.

1. Die Messung der Alkali- und Erdalkalichloridketten mit Wasserstoff-, Kalomel- oder Silber-Silberchloridelektroden.

Die Technik der Messung dieser Ketten ist in einer Reihe von Untersuchungen[1]) beschrieben worden und hat eine hohe Vollendung erreicht. Sie bedarf darum hier keiner besonderen Besprechung. Um Fehler bei der Messung dieser Ketten, besonders bei der Verwendung von konzentrierten Salzlösungen, zu vermeiden, ist es notwendig, die Wasserstoff- und Kalomelelektroden in einer solchen Weise getrennt zu halten, daß *Hg* nicht bis zu der Wasserstoffelektrode hinüberwandern kann. Einige der früheren Messungen[1]) für höhere Salzkonzentrationen haben Fehler von 2—3 Millivolt, die wir auf diese Ursache zurückführen, aber diese Messungen sind wiederholt und berichtigt. Die Kalomelelektroden waren nach der gewöhnlichen Methode[2]) und die Silber-Silberchloridelektroden nach der Methode von A. A. Noyes und Ellis[3]) hergestellt.

Eine Wasserstoffelektrode in Lösungen der Azidität 0,01 normal oder höher arbeitete immer zufriedenstellend, wenn sie nach der gewöhnlichen Methode behandelt wurde. Eine dicke oder eine dünne Bedeckung mit Platinschwarz gab mit derselben Lösung übereinstimmende und genaue Resultate. Bei Säurekonzentrationen niedriger als 0,01 normal wurden aber bei Anwesenheit von Salzen fehlerhafte elektromotorische Kräfte erhalten, wenn nicht die Elektroden, nach einer Bedeckung mit einer sehr dünnen Schicht von Platinschwarz, unmittelbar nach der Herstellung verwendet wurden. Die früheren Messungen von Harned und Brumbaugh[4]) mit Lösungen von *KCl* in 0,001 normal *HCl* sind infolge Nichtbeachtung dieses Umstandes fehlerhaft. Die revidierten Resultate der Messungen mit diesen Lösungen sind mit Wasserstoffelektroden erhalten worden, die als Kathoden in einer Lösung von 0,5 g *Pt* in 100 ccm starker *HCl* durch Elektrolyse während einer Minute mit der Stromdichte 0,3 Amp./cm² hergestellt waren. Das *Pt*-Blech wurde vor jeder Bestimmung mit feinem Schmirgeltuch abgeputzt[5]).

2. Die Messung der H_2SO_4—Me_2SO_4-Ketten mit Wasserstoff und Hg_2SO_4-Elektroden.

Umfangreichere Messungsreihen mit Hg_2SO_4-Elektroden sind besonders von Randall und Cushman und Harned und Sturgis[6]) aus-

1) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1986, 1916; Ellis, ibid. **38**, 737, 1916; A. A. Noyes u. Ellis, ibid. **39**, 2532, 1917; Loomis, Essex u. Meacham, ibid. **39**, 1133, 1917; Ming Chow, ibid. **42**, 497, 1920.

1) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1808, 1920.
2) Lewis, Brighton a. Sebastian. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2245, 1917; Fales a. Mudge, ibid. **42**, 2434, 1920; Ellis, loc. cit. und andere.
3) A. A. Noyes u. Ellis, loc. cit.
4) Harned u. Brumbaugh, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2729, 1922.
5) Eine ausführliche Beschreibung gibt Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 326, 1926.
6) Randall u. Cushman, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 393, 1918; Harned u. Sturgis, ibid. 47, 945, 1925; vgl. auch Lewis u. Lacey, ibid. **36**, 814, 1913; Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chem. **88**, 693, 1910.

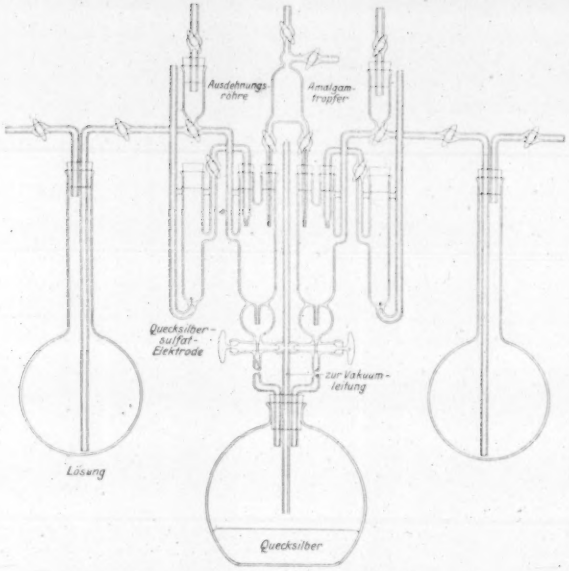


Fig. 1. Apparat zur Messung der Zellen.

geführt und beschrieben worden. Die Methode soll darum hier nicht erörtert werden. Es ist nur zu bemerken, daß diese Elektroden in reinen neutralen Lösungen nicht verwendet werden können. Gut reproduzierbare Werte können noch bei einer Säurekonzentration von 0,002 normal von Salzlösungen der Konzentration 0,05 normal oder höher erhalten werden, aber die Elektroden müssen mit größter Vorsicht gegen die Luft geschützt werden. Eine Versuchsanordnung zur Messung der Amalgamketten ist in Fig. 1 abgebildet. Auf die nähere Beschreibung mag hier verzichtet werden[1]).

3. Die Messung der Amalgamketten mit alkalischen Lösungen.

Die Versuchsanordnung von Knobel[2]) mit strömendem Amalgam und Flüssigkeit war etwas unhandlich und sehr zeitraubend. Es wurde dann von Harned[3]) gezeigt, daß gut reproduzierbare, konstante Messungen leicht zu erhalten waren mit ruhenden Lösungen. Eine weitere Vereinfachung von Åkerlöf[1]) macht die Handhabung sehr einfach. Füllung und Entleerung im Vakuum ermöglichte es, das zeitraubende Auseinandernehmen der Versuchsanordnung nach jeder Messung zu vermeiden. So konnte diese für eine längere Reihe von Messungen verwendet werden, wodurch mehr als die Hälfte der vorher erforderlichen Zeit erspart wurde. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 abgebildet. Die Handhabung ist sehr ähnlich der Methode von Harned und eine nähere Beschreibung erscheint darum hier überflüssig.

4. Die Amalgamelektroden.

Strömende Amalgamelektroden wurden in allen Fällen verwendet. In den Lösungen gelöste Gase wie Luft und CO_2 waren sorgfältig entfernt. Die Konzentration der Amalgame war rund 0,01 Proz. Die Methoden ihrer Herstellung sind in einer Reihe von Untersuchungen[2]) beschrieben worden. Die Amalgame von *K*, *Na*, *Ba* und *Sr* gaben immer sehr konstante

1) Eine ausführliche Beschreibung gibt Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, Mai Heft, 1926.
2) Knobel, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 488, 1920.
3) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 676, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **117**, 1, 1925.

1) Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, Mai-Heft, 1926.
2) Mac Innes u. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1445, 1915; Mac Innes u. Beattie, ibid. **42**, 1117, 1920; Harned, ibid. **47**, 676, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **117**, 1, 1925.

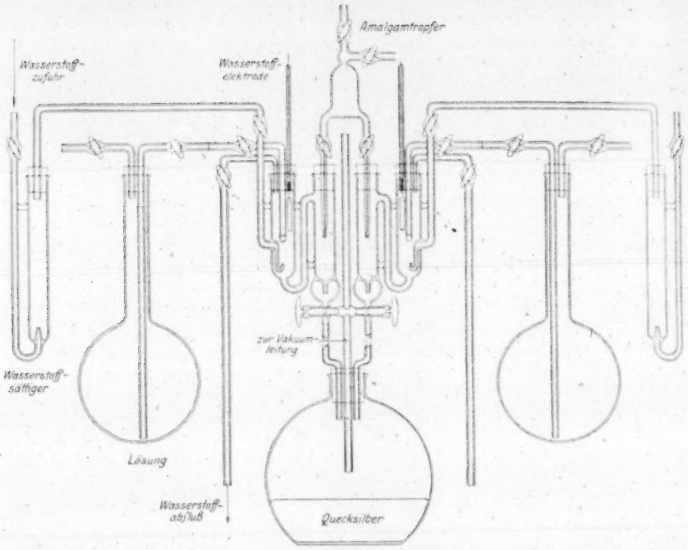


Fig. 2. Apparat zur Messung der Zellen.

Messungen ohne Komplikationen. Es wurde von Lucasse[1]) gefunden, daß *Ca*-Amalgame etwas schwieriger handzuhaben waren. Harned und Swindells[2]) begegneten mit *Li*-Amalgamen in alkalischen *LiCl*-Lösungen großen Schwierigkeiten im Gegensatz zu Mac Innes und Beattie[3]) und Åkerlöf[4]), die ohne auf Komplikationen zu stoßen, neutrale *LiCl*- und Li_2SO_4-Lösungen verwendeten. Harned und Swindells benutzen *Li*-Amalgame mit 0,003—0,005 Proz. *Li*.

5. Die Messung der Ketten mit $HgCl/Hg$ in ges. KCl-Lösung als Hilfselektrode.

Die Messung dieser Ketten ist sehr oft und ausführlich beschrieben worden. Sie sind gewöhnlich mit ruhenden Lösungen gemessen und die Fehler durch etwas veränderliche Flüssigkeitspotentiale können nicht groß sein. Um Variationen dieser Potentiale zu vermeiden, verwendeten Lamb und Larson[5]) Ketten mit strömenden Lösungen für die Flüssigkeitsvereinigung. Eine Versuchsanordnung mit ruhenden Lösungen, die sich als sehr befriedigend erwiesen hat, ist in Fig. 3 abgebildet. Füllung und Entleerung wurde im Vakuum ausgeführt. Nach sorgfältiger Ausspülung des Verbindungsrohres zwischen den Halbketten wurde bei der letzten Füllung der Hahn dieses Rohres geschlossen und die mit der KCl-Lösung gemischte Versuchsflüssigkeit wurde dadurch entfernt, daß die Versuchslösung während 1—2 Minuten in Strömung gehalten wurde.

1) Lucasse, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 743, 1925.
2) Harned u. Swindells, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 126, 1926.
3) Mac Innes u. Beattie, loc. cit.
4) Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, Mai-Heft, 1926.
5) Lamb u. Larson, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 229, 1920; vgl. auch Mac Innes a. Yeh, ibid. **43**, 2563, 1921; Scatchard, ibid. **47**, 696, 1925.

Erster Teil. Elektrolyte mit einfachen Ionen.

II. Messungen mit Lösungen von einwertigen Alkalichloriden.

1. Messungen der Ketten: $H_2/HCl\ (m_1),\ MeCl\ (m_2)/HgCl/Hg$.

Die experimentellen Resultate der Messungen von Ketten dieser Art bei konstanter Gesamtmolarität und bei konstanter Säure- mit variabler Salzkonzentration sind in Tabelle I, Teil I bzw. Teil II zusammengefaßt. Die Messungen in Teil I sind alle neu ausgeführt; die Werte in Teil II sind jedoch teilweise durch kritische Auswahl älterer Messungen erhalten worden.

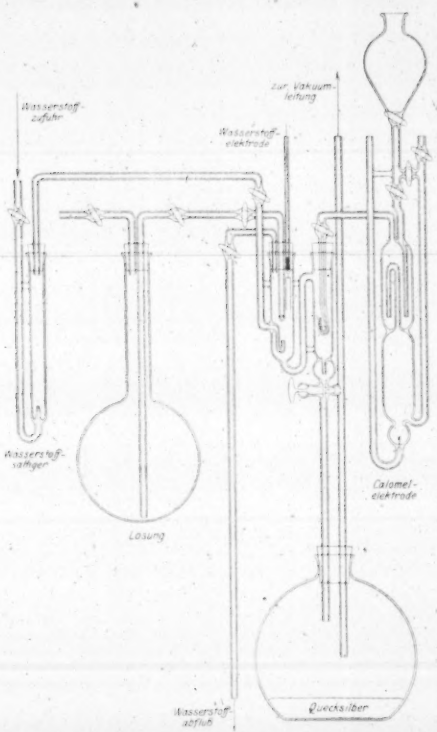


Fig. 3. Apparat zur Messung der Zellen.

m_1 und c_1 bezeichnen die Konzentration der Säure, m_2 und c_2 die Konzentration des Salzes in 1000 g Lösungsmittel bzw. 1000 ccm Lösung, E ist die elektromotorische Kraft der Kette bei 760 mm Hg, und γ bezeichnet, wie es in Amerika üblich ist, den Aktivitätskoeffizienten. Alle Werte sind auf den Standardwert 0,790 für 0,1 molare HCl bezogen und als elektromotorische Kraft der Kette H_2/HCl (0,1)$/HgCl/Hg$ wurde der Wert 0,3989 benutzt. In den Fällen wo $AgCl/Ag$ Elektroden verwendet wurden, sind die elektromotorischen Kräfte auf Kalomelelektroden umgerechnet durch Addition von 0,0466 Volt. Durch Subtraktion der elektromotorischen Kraft einer Salz-Säurekette von der der Kette mit reiner Säure erhalten wir die elektromotorische Kraft $E_0 - E$, der Kette:

$$Hg/HgCl/HCl\,(m_1),\quad \frac{MeCl\,(m_2)/H_2/HCl\,(0{,}1)/}{HgCl/Hg}.$$

Die Größe $E_0 - E$ ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$E_0 - E = 0{,}3989 - E = \frac{RT}{NF} \ln \frac{\gamma_{H(S)}\gamma_{Cl(S)} \cdot m_1 (m_1 + m_2)}{\gamma_{H(0,1)}\gamma_{Cl(0,1)} \cdot 0{,}1^2}. \qquad (1\,a)$$

Da nach der Definition $\gamma_{HCl} = \sqrt{\gamma_H \cdot \gamma_{Cl}}$ ist, so erhält man:

$$E_0' = E + 0{,}1183 \log \gamma_{HCl_{(S)}} \sqrt{m_1 (m_1 + m_2)}. \qquad (1\,b)$$

wo

$$E_0' = 0{,}3989 + 0{,}0083 \log 0{,}01 \cdot \gamma_{HCl\,(0,1)}$$

ist. Der Index „S" bezeichnet die Salz-Säurelösung.

Eine graphische Untersuchung der Werte für die elektromotorischen Kräfte und Aktivitätskoeffizienten in Tabelle I zeigte, daß der mittlere Fehler etwa $\pm$ 0,2 Millivolt ist. Einige Reihen scheinen ein wenig genauer gemessen zu sein,

Tabelle I, 1. Teil. Die Aktivitätskoeffizienten von Chlorwasserstoffsäure in Kalium, Natrium und Lithiumchloridlösungen bei konstanter Gesamtmolarität.

A. Kaliumchlorid, 1. $m_1 + m_2 = 0{,}1$

c_2	m_1	c_1	E	γ
0,0986	0,001	0,00097	0,5181	0,776
0,0966	0,003	0,00298	0,4897	0,779
0,0926	0,005	0,00496	0,4767	0,777
0,0897	0,01	0,00998	0,4588	0,778
0,0698	0,03	0,0298	0,4307	0,782
0,0498	0,05	0,0498	0,4172	0,782

A. Kaliumchlorid, 2. $m_1 + m_2 = 1$

0,966	0,001	0,00097	0,4638	0,706
0,965	0,002	0,00193	0,4456	0,712
0,964	0,003	0,00290	0,4356	0,706
0,962	0,005	0,00484	0,4225	0,705
0,957	0,01	0,00968	0,4042	0,712
0,948	0,02	0,0193	0,3866	0,709
0,938	0,03	0,0290	0,3760	0,712
0,920	0,05	0,0484	0,3635	0,702
0,872	0,1	0,0968	0,3450	0,713
0,776	0,2	0,1940	0,3268	0,719
0,680	0,3	0,291	0,3155	0,731
0,487	0,5	0,487	0,3000	0,752
0	1,0	0,980	0,2795	0,806

A. Kaliumchlorid, 3. $m_1 + m_2 = 3$

2,743	0,002	0,00183	0,4077	0,859
2,741	0,005	0,00457	0,3843	0,857
2,736	0,01	0,00915	0,3664	0,859
2,728	0,02	0,0183	0,3488	0,857
2,702	0,05	0,0458	0,3252	0,856
2,657	0,1	0,0916	0,3071	0,861
2,598	0,2	0,1834	0,2883	0,876
2,300	0,5	0,460	0,2630	0,909
1,848	1,0	0,924	0,2422	0,963
0,934	2,0	1,868	0,2165	1,123
0	3,0	2,83	0,1981	1,311

C. Lithiumchlorid, 2. $m_1 + m_2 = 1$

0,979	0,001	0,00098	0,4569	0,807
0,975	0,005	0,0049	0,4154	0,806
0,970	0,01	0,0098	0,3978	0,803
0,882	0,1	0,0980	0,3389	0,802

C. Lithiumchlorid, 3. $m_1 + m_2 = 3$

2,829	0,001	0,00094	0,4040	1,309
2,825	0,005	0,00472	0,3625	1,310
2,820	0,01	0,00944	0,3450	1,302
2,736	0,1	0,0944	0,2864	1,320

B. Natriumchlorid, 1. $m_1 + m_2 = 0{,}1$

c_2	m_1	c_1	E	γ
0,0987	0,001	0,00098	0,5177	0,782
0,0967	0,003	0,00298	0,4895	0,782
0,0947	0,005	0,00498	0,4763	0,783
0,0897	0,01	0,00998	0,4584	0,785
0,0699	0,03	0,0298	0,4304	0,787
0,0498	0,05	0,0498	0,4170	0,786

B. Natriumchlorid, 2. $m_1 + m_2 = 1$

0,977	0,00096	0,00094	0,4609	0,762
0,976	0,00193	0,00189	0,4430	0,763
0,975	0,00282	0,00275	0,4331	0,765
0,973	0,00481	0,00472	0,4195	0,764
0,970	0,01	0,0098	0,4000	0,765
0,960	0,02	0,0196	0,3828	0,765
0,950	0,03	0,0294	0,3724	0,765
0,931	0,05	0,0490	0,3593	0,764
0,882	0,1	0,098	0,3414	0,766
0,784	0,2	0,196	0,3235	0,770
0,686	0,3	0,294	0,3126	0,774
0,490	0,5	0,490	0,2990	0,782

B. Natriumchlorid, 3. $m_1 + m_2 = 3$

2,829	0,001	0,00094	0,4133	1,090
2,829	0,001	0,00094	0,4137	1,082
2,827	0,0031	0,00285	0,3846	1,087
2,825	0,0051	0,00477	0,3710	1,087
2,820	0,01	0,00944	0,3544	1,085
2,820	0,0102	0,00960	0,3536	1,088
2,810	0,0212	0,0191	0,3553	1,080
2,782	0,05	0,0472	0,3131	1,084
2,782	0,05	0,0472	0,3132	1,082
2,736	0,1	0,0944	0,2953	1,084
2,640	0,2	0,1886	0,2773	1,088
2,358	0,5	0,472	0,2529	1,106
1,886	1,0	0,944	0,2338	1,135
0,944	2,0	1,886	0,2123	1,224

C. Lithiumchlorid, 1. $m_1 + m_2 = 0{,}1$

0,0987	0,001	0,00098	0,5174	0,787
0,0967	0,003	0,00298	0,4892	0,787
0,0947	0,005	0,00498	0,4760	0,788
0,0897	0,01	0,00998	0,4583	0,786
0,0699	0,03	0,0298	0,4302	0,789
0,0498	0,05	0,0498	0,4168	0,788

aber es sind auch eine kleine Anzahl Messungen mit einem Fehler von etwa + 0,5 Millivolt vorhanden. Die Bestimmungen bei konstanter Gesamtmolarität stimmen gut mit denen bei konstanter Säure- und variablen Salzkonzentrationen überein.

2. Empirische Betrachtungen über diese Messungen.

Die Werte von γ als Funktion des Logarithmus der Säurekonzentration bei den Gesamtkonzentrationen 1 und 3 sind in Fig. 4 graphisch wiedergegeben. Der Aktivitätskoeffizient der Säure nimmt mit abnehmender Säurekonzentration erst ab, bekommt aber bald einen konstanten Wert, der gegen verschwindende Säurekonzentrationen beibehalten wird; mit andern Worten, der Aktivitätskoeffizient wird unabhängig von der Konzentration der Säure. Die 0,1 M-Reihen geben Kurven derselben Art.

Die Werte von γ in den Salz-Säurereihen mit 0,01 und 0,1 M-Säure als Funktion der Quadratwurzel aus der Gesamtmolarität finden wir in Fig. 5. Diese Kurven haben Minima ähnlich denen, welche die entsprechenden Kurven für die Alkali-

Tabelle I. II. Teil. Die Aktivitätskoeffizienten von Chlorwasserstoffsäure in Kalium, Natrium und Lithiumchloridlösungen bei konstanter Säure- und variabler Salzkonzentration.

A. Kaliumchlorid, 1. $m_1 = 0{,}1$, $c_1 = 0{,}0996$ [1])

c_2	m_2	E	γ
0,847	0,9	0,3450	0,713
2,66	2.9	0,7071	0.861

A. Kaliumchlorid, 2. $m_1 = 0{,}1004$, $c_1 = 0{,}1$ [2])

0,02	0.0601	0,3887	0,762
0.1	0.1004	0,3837	0,750
0,12	0,1205	0,3810	(0,754)
0,2	0,2015	0,3743	0,734
0,24	0.2420	0,3710	(0,735)
0.4	0.406	0,3622	0,718
0.5	0.5086	0,3574	0,718
0.6	0,612	0,3535	0,716
0.9	0,928	0,3439	0,719
1,2	1,245	0,3559	0,733
1.8	1,913	0,3226	0,778

A. Kaliumchlorid, 3. $m_1 = c_1 = 0{,}01$ [3])

0,0	0.0	0,5104	0,902
0.02	0.02	0,4859	0,836
0.04	0.04	0.4744	0,812
0,0996	0,1	0,4563	0,779
0.297	0,3	0.4336	0,722
0.492	0,5	0.4215	0,712
0,968	1.0	0,4036	0,717
1,880	2,0	0,3820	0,777
0,0877	0,09	0.4588	0,781
0,958	0,99	0,4042	0,712
2,745	2,99	0,3664	0,859

C. Lithiumchlorid, 1. $m_1 = 0{,}1$, $c_1 = 0{,}0996$ [4])

0,0704	0,0705	0,3869	0,764
0,1099	0,1101	0,3816	0,763
0,1997	0,2004	0.3733	0,751
0,3968	0,3693	0,3617	0,752
0,6950	0,704	0,3465	0,772
0,985	1.007	0,3353	0.819
2,108	2,198	0,3015	1.095
3,418	3.695	0.2669	1,675
0.417	0,4203	0,3587	0,758
2,745	2,9	0,2864	1.319

B. Natriumchlorid, 1: $m_1 = 0{,}1$, $c_1 = 0{,}0996$ [1])

c_2	m_2	E	γ
0.874	0.9	0.3414	0,765
2,732	2.9	0,2953	1,084

B. Natriumchlorid, 2. $m_1 = 0{,}1004$, $c_1 = 0{,}1$ [3])

0,1	0,1003	0,3830	0,760
0,2	0.2014	0,3738	0,742
0.36	0.3636	0,3624	0,746
0,5	0,506	0,3559	0,741
0,6	0,608	0,3514	0,747
0.9	0,918	0.3404	0.771
1,0	1,023	0,3372	0,783
1,2	1,243	0,3312	0,804
1,8	1,871	0,3152	0,907
2.0	2,094	0,3102	0,948

B. Natriumchlorid, 3. $m_1 = c_1 = 0{,}01$ [1])

0.0807	0,09	0.4584	0,784
0,968	0,99	0,4006	0,764
2,810	2,99	0,3544	1,085
0.0997	0.1	0,4566	0,784 [6])
0,1950	0.2	0,4415	0.751
0,494	0,5	0,4203	0,729
1,920	2.0	0,3748	0,891

C. Lithiumchlorid, 2. $m_1 = c_1 = 0{,}01$ [3])

0,0077	0,0077	0.4975	0,872
0,0103	0,0103	0,4944	0,865
0,0194	0,0194	0,4863	0,872
0,0420	0,0422	0,4727	0,822
0,0725	0,0727	0,4627	0,794
0,1206	0,1209	0,4522	0,774
0,1984	0,1989	0,4412	0,758
0,4018	0,4024	0,4244	0,749
0,690	0,699	0,4093	0,766
0,982	1,004	0.3976	0,805
2,099	2,189	0.3639	1,054
0,0898	0,09	0,4583	0.786 [1])
0,970	0,99	0.3978	0,804
2,812	2,99	0,3450	1,302

1) Vgl. mit Teil I. — 2) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**. 1986, 1916. — 3) Harned, ibid. **42**. 1808, 1920. — 4) Harned u. Swindells, ibid. **48**. 126, 1926. — 5) Harned u. Brumbaugh, ibid. **44**. 2729, 1922. — 6) Harned, Zeitschr. f. physik. Chem. **117**. 1, 1925.

halogenide und *HCl* zeigen. Die Kurven für die zwei Reihen von *KCl*—*HCl*-Lösungen sind ein wenig verschieden, aber die der *LiCl*—*HCl*-Lösungen decken einander vollkommen.

Die Werte von log γ als Funktion der Säurekonzentration bei der Gesamtkonzentration 3 M sind in Fig. 6 dargestellt. Diese Kurven sind innerhalb experimenteller Fehler gerade Linien, wie auch die korrespondierenden Kurven der 0,1 und 1 M Reihen mit etwas größerer Genauigkeit zeigen. Der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten der Säure ist also eine lineare Funktion der Salzkonzentration. Die Beziehung dieser Tatsache zu der Theorie von Debye und Hückel soll später behandelt werden.

Es ist von Harned [1]) empirisch gezeigt worden, daß für eine Reihe von Elektrolyten ihre Aktivitätskoeffizienten mit großer Genauigkeit über ein großes Konzentrationsintervall berechnet werden können durch Addition eines linearen Ausdrucks zu der Gleichung von Lewis und Linhart [2]), die für verdünnte Lösungen gültig ist:

$$\log \gamma = -\beta \cdot m^{\alpha'} + \alpha m, \qquad (2)$$

wo α, α' und β Konstanten sind. Es wurde weiter

1) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**. 1808, 1920; **44**, 252, 1922; Taylor, Treatise on Physical Chemistry, Chapt. XII, S. 744, D. van Nostrand Co., New York, 1924.

2) Lewis u. Linhart, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**. 1951, 1919.

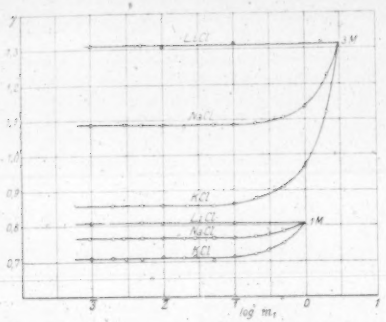


Fig. 4. Aktivitätskoeffizienten von *HCl* in Alkalichloridlösungen bei konstanter Gesamtkonzentration $m = 1\,m$ und $3\,m$ (Kurven $\gamma \uparrow_{\rightarrow} \log m$).

gezeigt[1]), daß der Aktivitätskoeffizient von *HCl* in Alkali- und Erdalkalichloridlösungen nach folgender Gleichung berechnet werden kann:

$$\log \gamma = -\beta \cdot \mu^{\alpha'} + \alpha \cdot m_1 + \alpha'' (\mu - m_1), \quad (3)$$

wo α'' eine spezifische Konstante der Salzlösung

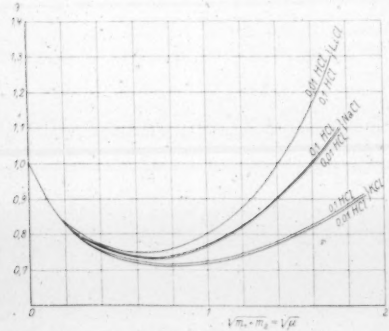


Fig. 5. Aktivitätskoeffizienten von *HCl* in Alkalichloridlösungen bei der Gesamtkonzentration $m_1 + m_2$ (Kurven $\gamma \uparrow_{\rightarrow} \sqrt{m_1 + m_2}$).

und μ die Ionenstärke[2]), $^1/_2 \sum m_i z_i^2$ (z_i Valenzladung von dem Ion i), bezeichnen. Bei konstanter Ionenstärke erhält man:

$$\log \gamma = m_1 (\alpha - \alpha'') + K, \quad (4)$$

wo K eine Konstante ist. Der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten folgt also bei konstanter Gesamtmolarität einer geraden Linie. Eine (2) sehr ähnliche Gleichung ist von Brönsted[1]) zur Berechnung von γ bei Konzentrationen kleiner als 0,1 M verwendet worden. Im Gegensatz zu Brönsted ist hier aber immer angenommen, daß diese Gleichung ebensowohl für konzentrierte wie für verdünnte Lösungen angewandt werden kann.

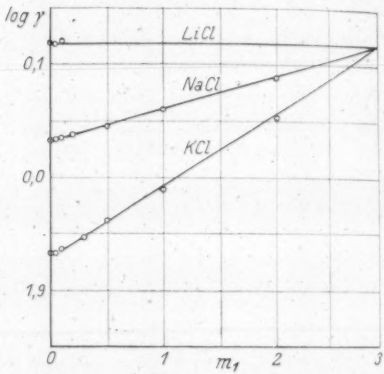


Fig. 6. Aktivitätskoeffizienten von *HCl* in Alkalichloridlösungen bei konstanter Gesamtkonzentration m_1 (Kurven $\log \gamma \uparrow_{\rightarrow} m_1$).

3. Die Prüfung der Theorie von Debye und Hückel an diesen Messungen.

A. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von *HCl* in Alkalichloridlösungen. Die Theorie[2]) geht von der Annahme vollständiger Dissoziation aus. Durch eine sehr geniale und relativ einfache Methode wurde in der ersten Arbeit eine Gleichung für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten eines starken Elektrolytes in verdünnter Lösung abgeleitet. Die Theorie wurde dann von Hückel[3]) auf konzentrierte Lösungen erweitert. Er machte dabei zur Erleichterung der Berechnung des Einflusses der elektrischen Feldwirkung der Ionen die Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante (DK.) D_0 des Lösungsmittels eine lineare Änderung mit der Konzentration der Elektrolyte erfahre:

$$D = D_0 - \sum \delta_i m_i, \quad (5)$$

wo D die DK. der Lösung und δ_i die spezifische Änderung durch das Ion i ist. Es wurde von

1) Harned u. Brumbaugh, ibid. **44**, 2729, 1922. Es wurde auch von Bjerrum gezeigt, daß seine Hydradationstheorie eine Gleichung mit einem linearen Zusatzglied gibt. Meddel. K. Vet.-Akad. Nobelinst. **5**, Nr. 16, 1919.

2) Lewis u. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1112, 1921.

1) Brönsted, ibid, **44**, 938, 1922.

2) Debye u. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.

3) Hückel, Physik. Zeitschr. **26**, 93, 1925.

Hückel eine allgemeine Gleichung für die Aktivitätskoeffizienten eines beliebigen Ions bei der Anwesenheit von beliebigen anderen in der Lösung abgeleitet. Diese Gleichung ist nicht einfach, aber glücklicherweise hat es sich gezeigt, daß der dem Einfluß der elektrischen Ladungen entsprechende Anteil nahe linear mit der Konzentration anwächst. Für die Aktivitätskoeffizienten eines einwertigen Elektrolytes erhält Hückel so mit guter Annäherung:

$$\log f = -\frac{0{,}354\sqrt{2c}}{1 + A\sqrt{2c}} + B\,2c, \qquad (6)$$

wo f der „rationelle" Aktivitätskoeffizient oder das Verhältnis zwischen der Aktivität und dem Molenbruch der Lösung ist. A und B sind Konstanten und c die molare Konzentration in 1000 ccm Lösung. Mit Hilfe der Gleichung (30a) in der Arbeit von Hückel erhalten wir für den „praktischen" Aktivitätskoeffizienten a/m die Gleichung:

$$\log \gamma = -\frac{0{,}354\sqrt{2c}}{1 + A\sqrt{2c}} + B\,2c - \log\left(1 + \frac{w}{1000}\,2m\right), \qquad (7)$$

wo w das Molekulargewicht des Lösungsmittels und m die molare Konzentration in 1000 g Lösungsmittel bezeichnen. Diese Gleichung wurde von Hückel an wässerigen Lösungen von $NaCl$ und $LiCl$ und später auch von Scatchard[1]) an Lösungen von HCl in Wasser und Äthylalkohol für Konzentrationen zwischen 0,0 und 1 M geprüft und bestätigt.

Die Größe der Konstante A ist durch die Annäherungsabstände der Ionen gegeben. In einer Lösung eineinwertiger Elektrolyte mit Ionen, die gleiche Annäherungsabstände haben, muß also bei konstanter Gesamtmolarität der Logarithmus der Aktivitätskoeffizient von einem der anwesenden Elektrolyte sich linear mit der Konzentration ändern. Für Lösungen der Alkalichloride in HCl könnten wir dann der Gleichung (7) folgende Form geben:

$$\left.\begin{aligned}\log \gamma = &-\frac{0{,}354\sqrt{2c_T}}{1 + A\sqrt{2c_T}} + B\,2c_1 + \\ &B'\,2(c_T - c_1) - {}^1/_2\log(1 + 0{,}002\,w\,m_1) - \\ &{}^1/_2\log(1 + 0{,}002\,w\,m_T),\end{aligned}\right| \qquad (8)$$

wo c_T und m_T die Gesamtmolarität in 1000 ccm Lösung bzw. 1000 g des Lösungsmittels, c_1 und m_1 die entsprechenden Säurekonzentrationen bezeichnen.

[1]) Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2098, 1925.

B. Vergleich mit der Erfahrung. Eine Zusammenfassung der Berechnung von A und B für wässerige Lösungen von HCl durch die von Hückel auf S. 123 seiner Arbeit angegebene Methode wird in folgender Übersicht gegeben:

Kette: $H_2/HCl\,(m)/HgCl/Hg$.

m	c	E	Konstanten
0,1	0,0996	0,3989	A 0,784
1,0	0,980	0,2795	B 0,0805
3,0	2,85	0,1981	

Die von Scatchard für verdünnte Lösungen von HCl berechneten Werte von A und B sind von unseren ein wenig verschieden. Für die Berechnung von B' in Gleichung (8) wurde folgende Methode verwendet. Es wurde erst angenommen, daß die Konstante A für alle Salzsäurelösungen dieselbe sei:

$$\log \gamma = K + 2c_1(0{,}0805 - B') - {}^1/_2\log(1 + 0{,}036\,m_1), \qquad (9)$$

wo K eine Konstante ist. Dann wurden an sorgfältig gezogenen Kurven die molaren Änderungen von $\log \gamma$ graphisch ermittelt. Die Werte dieser Änderungen gaben in (9) eingesetzt folgende Werte für B':

KCl—HCl-Lös. $B' = 0{,}0453$,
$NaCl$—HCl-Lös. $B' = 0{,}0634$,
$LiCl$—HCl-Lös. $B' = 0{,}0765$.

Wir können jetzt den Aktivitätskoeffizienten von HCl in beliebigen Alkalichloridlösungen berechnen. Einen Vergleich der beobachteten und berechneten Werte gibt Tabelle II. In der vierten Spalte der Tabelle finden wir die Werte von E_0' in Gleichung (1b).

Die Variationen in E_0' geben ein sehr gutes Mittel die Genauigkeit der Messungen und der verwendeten Gleichung zu prüfen. Die Berechnung der Konstanten in Gleichung (8) für reine HCl-Lösungen gab $E_0' = 0{,}2685$, während Scatchard aus anderen Messungen den Wert 0,2689 erhält. Eine bessere Übereinstimmung wäre kaum zu erwarten; die verwendete Gleichung ist ja nur eine Näherungsgleichung. Bei den Salzsäurelösungen sind die größten Abweichungen etwa + 1,3 Millivolt, aber die allgemeine Übereinstimmung muß als sehr bemerkenswert betrachtet werden, in Anbetracht der großen Änderungen der Salz- und Säurekonzentrationen. Die beiden Wertereihen von γ bei der Gesamtkonzentration 0,1 M zeigen durchgehends eine sehr schöne Übereinstimmung. Dies war aber auch zu erwarten, teilweise weil die experimentellen Schwierigkeiten in diesem Gebiet gering sind. Bei der Gesamtkonzentration 3 M finden wir

Tabelle II. I. Teil. Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Aktivitätskoeffizienten.
I. Messungen bei konstanter Gesamtkonzentration.

A. Kaliumchlorid, 1. $m_1 + m_2 = 0{,}1$

m_1	γbeob.	γber.	E_0'
0,001	0,776	0,7785	0,2686
0,003	0,779	0,7786	0,2685
0,005	0,777	0,7787	0,2686
0,01	0,778	0,7808	0,2686
0,03	0,782	0,7817	0,2688
0,05	0,782	0,7840	0,2686

A. Kaliumchlorid, 2. $m_1 + m_2 = 1$

0,001	0,706	0,699	0,2680
0,002	0,712	0,699	0,2676
0,003	0,706	0,699	9,2680
0,005	0,705	0,699	0,2680
0,01	0,712	0,700	0,2676
0,02	0,709	0,701	0,2679
0,03	0,712	0,702	0,2678
0,05	0,702	0,704	0,2685
0,1	0,715	0,709	0,2682
0,2	0,719	0,718	0,2684
0,3	0,731	0,729	0,2683
0,5	0,752	0,750	0,2683

A. Kaliumchlorid, 3. $m_1 + m_2 = 3$

0,002	0,859	0,859	0,2685
0,005	0,857	0,859	0,2686
0,01	0,859	0,860	0,2686
0,02	0,857	0,861	0,2688
0,05	0,856	0,865	0,2690
0,1	0,861	0,874	0,2691
0,2	0,880	0,882	0,2686
0,5	0,909	0,919	0,2691
1,0	0,963	0,984	0,2696
2,0	1,123	1,134	0,2690
3,0	1,311	1,310	0,2684

C. Lithiumchlorid, 2. $m_1 + m_2 = 1$

0,001	0,807	0,805	0,2683
0,005	0,806	0,805	0,2682
0,01	0,803	0,805	0,2684
0,1	0,802	0,805	0,2687

C. Lithiumchlorid, 3. $m_1 + m_2 = 3$

0,001	1,309	1,308	0,2686
0,005	1,310	1,308	0,2684
0,01	1,302	1,308	0,2687
0,1	1,298	1,309	0,2689

B. Natriumchlorid, 1. $m_1 + m_2 = 0{,}1$

m_1	γbeob.	γber.	E_0'
0,001	0,782	0,7849	0,2687
0,003	0,782	0,7850	0,2687
0,005	0,783	0,7851	0,2686
0,01	0,785	0,7852	0,2685
0,03	0,787	0,7863	0,2688
0,05	0,786	0,7873	0,2686

B. Natriumchlorid, 2. $m_1 + m_2 = 1$

0,00096	0,762	0,759	0,2682
0,00193	0,763	0,759	0,2683
0,00282	0,765	0,759	0,2681
0,00481	0,764	0,759	0,2682
0,01	0,765	0,760	0,2682
0,02	0,765	0,760	0,2682
0,03	0,765	0,760	0,2682
0,05	0,764	0,761	0,2683
0,1	0,766	0,764	0,2684
0,2	0,770	0,768	0,2686
0,3	0,774	0,773	0,2684
0,5	0,782	0,782	0,2686

B. Natriumchlorid, 3. $m_1 + m_2 = 3$

0,001	1,090	1,103	0,2691
0,001	1,082	1,103	0,2695
0,00307	1,087	1,103	0,2692
0,00515	1,087	1,104	0,2693
0,01	1,085	1,104	0,2694
0,0102	1,088	1,104	0,2697
0,0212	1,080	1,104	0,2697
0,05	1,084	1,109	0,2697
0,05	1,082	1,109	0,2698
0,1	1,084	1,110	0,2697
0,2	1,088	1,115	0,2698
0,5	1,106	1,135	0,2698
1,0	1,135	1,167	0,2699
2,0	1,224	1,236	0,2689

C. Lithiumchlorid, 1. $m_1 + m_2 = 0{,}1$

0,001	0,787	0,7896	0,2687
0,003	0,786	0,7896	0,2686
0,005	0,788	0,7896	0,2686
0,01	0,786	0,7896	0,2687
0,03	0,789	0,7896	0,2688
0,05	0,788	0,7897	0,2686

nur in der *NaCl*-Reihe größere Abweichungen in bestimmter Richtung. Sie sind wohl durch die größeren experimentellen Fehler und eine geringe Ungenauigkeit in der Bestimmung der für die Berechnung verwendeten Konstanten verursacht. Eine geringe Änderung von E_0' bei wachsender Elektrolytkonzentration geht aus der graphischen Darstellung in Fig. 7 hervor. Die Werte von E_0' in den Reihen mit konstanter Säurekonzentration sind als Funktion der Gesamtkonzentration aufgetragen. Die Abweichungen von einem konstanten Wert haben bei den drei Salzen denselben Verlauf, sie sind aber für *LiCl*—*HCl*-Lösungen sehr gering.

C. Die Prüfung der Theorie von Debye und Hückel an Hand der verwendeten Konstanten. Es ist bisher gezeigt worden, daß der Aktivitätskoeffizient von *HCl* in Alkalichloridlösungen durch eine Gleichung, die gemäß der Theorie annäherungsweise gültig sein sollte, mit großer Genauigkeit berechnet werden kann. Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten von *HCl* in Salz-Säurelösungen wurde von Hückel mit Hilfe der Kenntnis von den Aktivitätskoeffizienten jedes einzelnen Elektrolytes in reiner Lösung ausgeführt. Wir wollen jetzt die Umkehrung seiner Methode verwenden und die Aktivitätskoeffizienten der Salze in den Salzsäure-

Tabelle II, II. Teil. Messungen bei konstanter Säurekonzentration.

A. Kaliumchlorid, 1. $m_1 = 0{,}1004$

m_2	γbeob.	γber.	E_0'
0,0601	0,762	0,760	0,2686
0,1004	0,750	0,747	0,2684
0,1205	0,754	0,741	0,2678
0,2015	0,734	0,725	0,2680
0,2420	0,735	0,720	0,2675
0,4059	0,718	0,707	0,2678
0,6120	0,716	0,703	0,2678
0,9280	0,719	0,711	0,2682
1,245	0,733	0,727	0,2682
1,913	0,778	0,777	0,2686

A. Kaliumchlorid, 2. $m_1 = 0{,}01$

0,02	0,836	0,852	0,2693
0,04	0,812	0,822	0,2691
0,1	0,779	0,767	0,2677
0,3	0,772	0,715	0,2680
0,5	0,712	0,698	0,2675
1,0	0,717	0,701	0,2673
2,0	0,777	0,766	0,2679
2,99	0,859	0,860	0,2686

C. Lithiumchlorid, 1. $m_1 = 0{,}1$

0,0705	0,764	0,764	0,2685
0,1101	0,763	0,756	0,2680
0,2004	0,751	0,746	0,2682
0,3093	0,752	0,747	0,2681
0,704	0,772	0,778	0,2688
0,4203	0,758	0,750	0,2680
1,007	0,819	0,823	0,2688
2,198	1,095	1,121	0,2696
2,9	1,298	1,309	0,2689
3,695	1,675	1,682	0,2687

B. Natriumchlorid, 1. $m_1 = 0{,}1004$

m_2	γbeob.	γber.	E_0'
0,1003	0,760	0,753	0,2681
0,2014	0,742	0,738	0,2684
0,3636	0,746	0,731	0,2676
0,5061	0,741	0,733	0,2681
0,6085	0,747	0,739	0,2680
0,9183	0,771	0,766	0,2681
1,023	0,783	0,778	0,2682
1,243	0,804	0,804	0,2685
1,871	0,907	0,903	0,2685
2,094	0,948	0,944	0,2684

B. Natriumchlorid, 2. $m_1 = 0{,}01$

0,1	0,784	0,780	0,2682
0,2	0,751	0,740	0,2676
0,5	0,729	0,727	0,2683
0,99	0,765	0,760	0,2682
2,0	0,891	0,902	0,2691
2,99	1,085	1,104	0,2694

C. Lithiumchlorid, 2. $m_1 = 0{,}01$

0,0077	0,872	0,880	0,2689
0,0103	0,865	0,873	0,2690
0,0194	0,840	0,855	0,2694
0,0422	0,822	0,825	0,2687
0,0727	0,794	0,800	0,2689
0,1209	0,774	0,776	0,2686
0,1989	0,758	0,756	0,2685
0,4024	0,749	0,745	0,2682
0,699	0,766	0,766	0,2685
1,004	0,805	0,807	0,2686
2,189	1,054	1,066	0,2691
2,99	1,302	1,308	0,2687

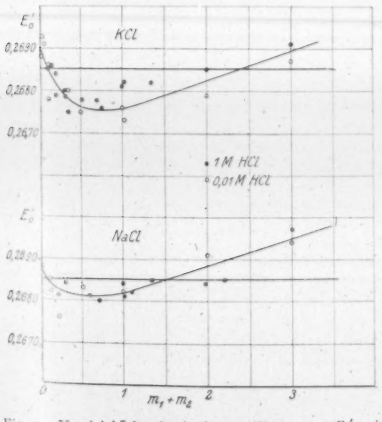


Fig. 7. Vergleich der beobachteten Werte von E_0' mit dem theoretischen Wert 0,2685.

lösungen berechnen. Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten eines einwertigen Elektrolytes wurde von Hückel folgende Gleichung abgeleitet:

$$\log f^0 = -0{,}354\sqrt{2c}\,\frac{1}{1+x^0}, \qquad (10)$$

$$\left.\begin{aligned}\log f^* = {} & \frac{0{,}0194\cdot 10^{-8}}{a}\,2\bar{\delta}\,2c\,\frac{1}{1+x^0} \\ & - 0{,}00225\,\bar{\delta}\,(2c)^{\frac{3}{2}}\,\frac{1}{(1+x^0)^2} + \\ & \frac{0{,}000246\cdot 10^{-8}}{a}\,3\,(\bar{\delta}\,2c)^2\left[\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{1+x^0} + \right. \\ & \left.\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{(1+x^0)^2}\right],\end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

wo $\bar{\delta}$ die mittlere molare Änderung der DK. ist. Der Annäherungsabstand a, der für beide Ionen gleichgesetzt wurde, ist mit x^0 durch folgende Gleichung verbunden:

$$x^0 = a\cdot 0{,}232\cdot 10^{-8}\sqrt{2c} = A\sqrt{2c}. \qquad (12)$$

Der Aktivitätskoeffizient wird dann aus der Summe berechnet:

$$\log f = \log f^0 + \log f^*. \qquad (13)$$

Es wurde weiter von Hückel gezeigt, daß

Tabelle III. Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Aktivitätskoeffizienten von *KCl* *NaCl* und *LiCl* in reinen wässerigen Lösungen.

I. Teil. Vergleich mit unkorrigierten Konstanten.

	$a \times 10^{+8}$	A	$\delta_{Me} + \delta_{Cl}$	$\overline{\delta}$	B
HCl	3,38	0,784	23,5	11,75	0,0805
LiCl	3,38	0,784	21,45	10,72	0,0710
NaCl	3,38	0,784	12,46	6,23	0,0365
KCl	3,38	0,784	8,00	4,00	0,0218

m	*HCl*		*LiCl*		*NaCl*		*KCl*	
	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,01	0,899	0,908	0,901	0,904	0,903	0,903	0,899	0,902
0,1	(0,790)	(0,790)	0,779	0,785	0,778	0,772	0,762	0,767
0,3	0,752	0,745	0,739	0,735	0,705	0,701	0,688	0,687
0,5	0,752	0,748	0,739	0,732	0,671	0,677	0,654	0,655
1,0	(0,806)	(0,806)	0,753	0,795	0,634	0,678	0,601	0,621
3,0	(1,31)	(1,31)	1,105	1,22	0,686	0,759	0,569	0,624

II. Teil. Vergleich mit korrigierten Konstanten.

	$a \times 10^{+8}$	A	$\delta_{Me} + \delta_{Cl}$	$\overline{\delta}$	B
LiCl	3,62	0,84	23,0	11,5	0,0698
NaCl	3,62	0,81	11,0	5,5	0,028
KCl	3,38	0,784	6,4	3,2	0,017

m	*LiCl*		*NaCl*		*KCl*	
	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,01	0,905	0,905	0,903	0,903	0,902	0,902
0,1	0,782	0,789	0,778	0,774	0,765	0,766
0,3	0,742	0,743	0,703	0,700	0,690	0,685
0,5	0,739	0,740	0,671	0,673	0,656	0,648
1,0	0,756	0,783	0,634	0,647	0,607	0,607
3,0	1,170	1,174	0,689	0,679	0,571	0,582

$\log f^*$ sehr nahe linear mit der Konzentration anwächst:

$$\log f^* = B\,2c \qquad (14)$$

Diese Gleichungen geben mit den für *HCl* berechneten Werten von A und B $a = 3{,}38 \cdot 10^{-8}$ und $(\delta_H + \delta_{Cl}) = 23{,}5$.

Wir gehen dann zu den Salz-Säurelösungen über unter Beibehaltung der vorher gemachten Annahme, daß *H*, *Cl*, *K*, *Na* und *Li* Ionen alle denselben Annäherungsabstand haben. Diese Annahme ist nicht in Übereinstimmung mit der Theorie, aber sie ist bis auf weiteres hinreichend genau und soll später korrigiert werden. Bei konstanter Gesamtkonzentration erhält Hückel die Gleichung:

$$\begin{aligned}\triangle_\Gamma = &-\frac{0{,}0194 \cdot 10^{-8} \cdot \Gamma}{a\,(1 + A\sqrt{\Gamma})}(\delta_H - \delta_{Me})\frac{\overline{c}}{\Gamma} + \frac{0{,}00225\,\Gamma^{3/2}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2}(\delta_H - \delta_M)\cdot\frac{\overline{c}}{\Gamma} - \\ &\frac{0{,}000246 \cdot 10^{-8}}{a}\left[\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{1 + A\sqrt{\Gamma}} + \frac{1}{4}\cdot\frac{1}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2}\right]\cdot\Gamma^2\cdot \\ &\left[(\delta_H - \delta_{Me})(\delta_H + \delta_{Cl})\,2\,\frac{\overline{c}}{\Gamma} - (\delta_H - \delta_{Me})^2\left(\frac{\overline{c}}{\Gamma}\right)^2\right],\end{aligned} \qquad (15)$$

wo

$$\triangle_\Gamma = \log f_{HCl(MeCl)} - \log f_{HCl} \qquad (16)$$

und

$$\Gamma = \sum c_i z_i^2 = 2\,c_T, \qquad (17)$$

wo c_T die Gesamtkonzentration ist. Die Salzkonzentration ist mit $\overline{c}$ bezeichnet. Bei der Berechnung von B' in Gleichung (9) wurden bei der Gesamtkonzentration 1 M für $(\log f_{HCl(a),\,MeCl}$

$-\log f_{HCl}$) folgende Werte erhalten:

KCl—HCl-Lös. — 0,0676,
$NaCl$—HCl-Lös. — 0,0326,
$LiCl$—HCl-Lös. — 0,0098.

Für die reine Salzlösung ist c/I gleich $^1/_2$ und die Einsetzung dieser Werte in Gleichung (15) gibt mit $A = 0{,}784$ und $(\delta_H + \delta_{Cl}) = 23{,}5$ folgende drei Gleichungen für $(\delta_H - \delta_{Me})$:

$$0{,}0002998(\delta_H - \delta_K)^2 - 0{,}004823(\delta_H - \delta_K) + 0{,}0676 = 0 \quad (18a)$$

$$0{,}0002998(\delta_H - \delta_{Na})^2 - 0{,}004823(\delta_H - \delta_{Na}) + 0{,}0326 = 0 \quad (18b)$$

$$0{,}0002998(\delta_H - \delta_{Li})^2 - 0{,}004823(\delta_H - \delta_{Li}) + 0{,}0098 = 0 \quad (18c)$$

Die Lösung dieser Gleichungen gibt für $(\delta_H - \delta_K)$ 15,51, $(\delta_H - \delta_{Na})$ 12,46, $(\delta_H - \delta_{Li})$ 2,05. Die Subtraktion dieser Größen von $(\delta_H + \delta_{Cl})$ und Halbierung gibt endlich die δ-Werte der reinen Salzlösungen. Die B-Werte der Salze mögen dann gemäß Gleichung (11) berechnet werden. Eine Zusammenfassung der Resultate gibt Tabelle III. In dem ersten Teil der Tabelle finden wir einen Vergleich der nach Gleichung (7) mit den erhaltenen Konstanten berechneten Werte von γ mit den entsprechenden Werten, die Scatchard[1]) als Resultat sorgfältiger Auswahl ausgeführter Messungen angibt. Um eine bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Werten zu erhalten, wurden dann die Konstanten in passendem Sinne ein wenig geändert. In dem zweiten Teil der Tabelle finden wir den Vergleich nach Ausführung dieser Korrektionen. Die beobachteten Werte sind auf die für 0,01 molare Lösungen berechneten Werte umgerechnet. Die Konstanten für $LiCl$-Lösungen sind dieselben, die von Hückel erhalten wurden.

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werte in dem ersten Teil der Tabelle muß als sehr bemerkenswert betrachtet werden. Bei Konzentrationen höher als 0,5 M sind die berechneten Werte etwas zu hoch, aber wie der zweite Teil der Tabelle zeigt, war es möglich durch eine sehr geringe Änderung der Konstanten diese Differenzen zum Verschwinden zu bringen. Es soll aber betont werden, daß die für $LiCl$ und HCl verwendeten δ-Werte etwas zu hoch sein müssen, da sie schon bei mäßigen Konzentrationen negative Werte für die DK. der Lösung geben.

III. Die Aktivitätskoeffizienten der Erdalkalichloride.

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten: $Ag|AgCl|MeCl_2(m_2)|Me_xHg|MeCl_2(m_1)|AgCl|Ag$ mit Lösungen von $BaCl_2$, $SrCl_2$ oder $CaCl_2$ sind von Lucasse[2]) gemessen worden. Die Aktivitätskoeffizienten dieser Chloride können nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$E = \frac{RT}{NF} \ln \frac{a^2_{Cl(m_2)}\, a_{Me(m_2)}}{a^2_{Cl(m_1)}\, a_{Me(m_1)}} \quad (19)$$

$$= E_0 - 0{,}08873 \log \gamma \cdot m \sqrt[3]{4}.$$

Die allgemeine Gleichung von Hückel (85, 85a und 85b in seiner Arbeit) gibt für zweieinwertige Elektrolyte bei der Annahme gleicher Annäherungsabstände für alle anwesenden Ionen

$$\log \gamma = -\frac{0{,}708\sqrt{6c}}{1 + B\sqrt{6c}} + B6c - \log(1 + 0{,}054\,\mathrm{m}). \quad (20)$$

Die Berechnung der Konstanten dieser Gleichung wurde wie schon bei HCl angegeben, mit Hilfe der von Hückel auf Seite 123 seiner Arbeit angegebenen Methode ausgeführt. Eine Zusammenfassung der Resultate gibt folgende Übersicht:

m	E	$BaCl_2$	E	$SrCl_2$	E	$CaCl_2$
0,01	0	$A = 0{,}888$	0	$A = 1{,}018$	0	$A = 1{,}008$
0,1	0,0737	$a = 3{,}83 \cdot 10^{-8}$	0,0752	$a = 4{,}39 \cdot 10^{-8}$	0,0769	$a = 4{,}35 \cdot 10^{-8}$
1	0,1542	$B = 0{,}0285$ +	0,1597	$B = 0{,}0300$	0,1774	$B = 0{,}060$

Die Werte der elektromotorischen Kräfte bei den Konzentrationen 0,1 und 1 M wurden an genau gezogenen Kurven für die Änderung von E mit $\log m$ abgelesen. Dies ist der einzige Fall in der ganzen Untersuchung, in welchem die für eine Berechnung verwendeten experimentellen Resultate vorher graphisch interpoliert sind. Als B Wert für $CaCl_2$ wurde bei der Berechnung 0,066 erhalten, da dieser aber bei niederen Konzentrationen zu hohe Aktivitätskoeffizienten ergab, wurde ein etwas kleinerer Wert gewählt. Die Messungen für $CaCl_2$ bei höheren Konzentrationen sind auch ein wenig unsicher. Einen Vergleich der beobachteten und berechneten Werte von γ gibt Tabelle III. Die von Lucasse gegebenen Werte sind auf den theoretischen Wert für 0,01 M Lösungen umgerechnet.

1) Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 648. 1925.
2) Lucasse, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 743, 1925.

Tabelle IV. Beobachtete und berechnete Aktivitätskoeffizienten der Erdalkalichloride.

m	c	$BaCl_2$		$SrCl_2$		$CaCl_2$	
		γbeob.	γber.	γbeob.	γber.	γbeob.	γber.
0.01	0,00996	0.723	0.723	0.729	0,729	0,732	0,732
0,02	0.01993	0,647	0,654	0.662	0.664	0.669	0,669
0,05	0,0496	0,554	0,559	0,571	0.575	0.582	0.585
0.07	0.0697	0.525	0,524	0,540	0.543	0.553	0,557
0.1	0.0993	0.495	0.499	0,512	0,512	0.528	0,532
0.2	0,1983	0.439	0.433	0,465	0,463	0.492	0.499
0.5	0.492	0.395	0.390	0.427	0,431	0.510	0.525
0.7	0.684	0.392	0.388	0.427	0.436	0.572	0.575
1	0,968	0,398	0,397	0,449	0.454	(0,725)	(0,673)

Die Literkonzentrationen der Erdalkalichloridlösungen sind bei mäßigen, korrespondierenden Gewichtskonzentrationen einander nahe gleich. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten (letztere aus den Messungen interpoliert), ist sehr schön. Wie ein Vergleich mit den Messungen von Lucasse bei Konzentrationen höher als 1 M zeigt, sind die berechneten Werte für $SrCl_2$ und besonders $CaCl_2$ etwas zu niedrig. Die Aktivitätskoeffizienten von $BaCl_2$ in 0,01 M-Lösung wurde von Lewis und Linhart[1]) aus Gefrierpunktsmessungen zu 0,716 berechnet, während wir 0,723 erhalten haben.

Die Aktivitätskoeffizienten von HCl in $BaCl_2$-, $SrCl_2$- und $CaCl_2$-Lösungen sind von Harned und Brumbaugh[2]) gemessen. Für die Prüfung der Theorie an diesen Messungen müssen wir erst die $\bar{\delta}$-Werte der Erdalkalichloride berechnen. Mit der Annahme gleicher Annäherungsabstände für alle anwesenden Ionen gibt die allgemeine Gleichung von Hückel für $B6c$ in (20) folgende Gleichung:

$$B6c = \frac{0{,}0194 \cdot 10^{-8}}{(1 + A\sqrt{6c})a} 4 \cdot 3c \cdot \bar{\delta} - \frac{0{,}00225\sqrt{6c \cdot 3c\bar{\delta}}}{(1 + A\sqrt{6c})^2} + \frac{0{,}000246 \cdot 10^{-8}}{a}\left[\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{1 + A\sqrt{6c}} + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{(1 + A\sqrt{6c})^2}\right] 6(\bar{\delta}\,3c)^2. \quad (21)$$

Da wir die δ Werte für K und Cl als nahe gleich setzen können, gibt die Lösung dieser Gleichung mit $\delta_{Cl} = 3{,}2$ (Tabelle III) und den erhaltenen B-Werten für:

$BaCl_2$-Lös. $\bar{\delta} = 7{,}14$, $\delta_{Ba} = 15{,}0$ — $SrCl_2$-Lös. $\delta = 8{,}93$, $\delta_{Sr} = 20.4$

$CaCl_2$-Lös. $\delta = 14{,}61$, $\delta_{Ca} = 37.4$

Wie schon für $LiCl$ und HCl bemerkt wurde, sind die berechneten Änderungen der DK. des Lösungsmittels auch für die Erdalkalichloride viel zu hoch, um den wahren Verhältnissen entsprechen zu können. Die DK. einer 2 M $CaCl_2$-Lösung wäre nach dieser Berechnung negativ.

Für die theoretische Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von HCl in Erdalkalichloridlösungen haben wir noch die Gleichung dafür zu finden.

Unter Beibehaltung der Annahme gleicher Annäherungsabstände gibt die allgemeine Gleichung von Hückel für den Aktivitätskoeffizienten folgende Gleichungen:

$$\log \gamma = \log f^0 + \log f^* - \frac{1}{2}\log(1 + 0{,}036 m_H) - \frac{1}{2}\log(1 + 0{,}036 m_{Cl}) \quad (22)$$

$$\log f^0 = -\frac{0{,}354\sqrt{I}}{1 + A\sqrt{I}} \quad (23)$$

1) Lewis u. Linhart, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1952, 1919; vgl. auch Lewis u. Randall, Thermodynamics, S. 344. Mc Graw Hill Book Co., New York, 1923.

2) Harned u. Brumbaugh, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2729, 1922.

$$\log f^* = \frac{0{,}0194 \cdot 10^{-8} \Gamma}{a(1 + A\sqrt{\Gamma})}\left[\delta_H\left(1 - \frac{3c_2}{\Gamma}\right) + \delta_{Me}\frac{c_2}{\Gamma} + \delta_{Cl}\left(1 - \frac{c_2}{\Gamma}\right)\right] - \frac{0{,}00225 \cdot \Gamma^{3/2}}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2}\left[\delta_H\frac{c_1}{\Gamma} + \delta_{Me}\frac{c_2}{\Gamma} + \delta_{Cl}\left(\frac{1}{2} - \frac{c_2}{\Gamma}\right)\right] + \frac{0{,}000246 \cdot 10^{-8}}{a}\left[\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{1 + A\sqrt{\Gamma}} + \frac{1}{4}\cdot\frac{1}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2}\right]\Gamma^2 \cdot \left[\delta_H\frac{c_1}{\Gamma} + \delta_{Me}\frac{c_2}{\Gamma} + \delta_{Cl}\left(\frac{1}{2} - \frac{c_2}{\Gamma}\right)\right] \cdot \left[\delta_H\left(\frac{3}{2} - \frac{3c_2}{\Gamma}\right) + \delta_{Me}\frac{c_2}{\Gamma} + \delta_{Cl}\left(\frac{3}{2} - \frac{c_2}{\Gamma}\right)\right]. \quad (24)$$

wo $\Gamma = \Sigma c_i z_i^2 = 2(c_1 + 3c_2)$ ist. Die Konzentration der Säure ist mit c_1 und die des Salzes mit c_2 bezeichnet. Die für die Berechnung gebrauchten A-Werte wurden zwischen dem Wert für das Salz und dem von Scatchard[1]) für die Säure berechneten Wert gewählt. Es wurde also für HCl—$BaCl_2$-Lösungen der Wert 0,905 und für HCl—$SrCl_2$- oder HCl—$CaCl_2$-Lösungen der Wert 0,96 benutzt. Der δ-Wert des Wasserstoffions wurde gleich 20,3 gesetzt, während alle übrigen δ-Werte gleich den oben angegebenen waren. Eine Zusammenfassung der Berechnungen bei der konstanten Säurekonzentration 0,1 M gibt Tabelle V. Die beobachteten Werte sind alle auf den theoretischen Wert für die reine 0,1 M Säurelösung umgerechnet.

Tabelle V. Berechnete und beobachtete Aktivitätskoeffizienten von HCl in Erdalkalichloridlösungen.

c	$BaCl_2$		$SrCl_2$		$CaCl_2$	
	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0	0,798	0.798	0.801	0.801	0,801	0.801
0,2	0,714	0.714	0.722	0.721	0,727	0.736
0.5	0,735	0.730	0.750	0.740	0.756	0.791
1	0,870	0.819	0,903	0,845	0,940	0.996

In Anbetracht der komplizierten Natur der Berechnung ist die schöne Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten sehr bemerkenswert. Bei höheren Salzkonzentrationen gibt eine geringe Änderung der δ-Werte beträchtliche Variationen für die Aktivitätskoeffizienten, und darum können also kleine Versuchsfehler in der Messung der Amalgamketten große Abweichungen verursachen.

Zweiter Teil. Elektrolyte mit zusammengesetzten Ionen.

In den Überlegungen der Theorie von Debye und Hückel wurden die Ionen als symmetrisch gebaute, elektrisch geladene Gebilde angesehen. Sie sollten darum keine Dipole haben und nur wegen der Deformierbarkeit ihrer Elektronenbahnen schwach polarisierbar sein. Bei den starken Elektrolyten mit zusammengesetzten Ionen können diese elektrisch unsymmetrisch sein und darum große eigene Dipolmomente haben. Dies sollte die Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels entgegenwirken und die von Hückel abgeleiteten allgemeinen Gleichungen könnten dann nicht ohne weiteres verwendet werden. Da aber unsere Kenntnisse über kompliziertere starke Elektrolyte noch sehr gering sind, haben wir diese Gleichungen für eine Reihe von Elektrolyten mit zusammengesetzten Ionen angewendet, um eine tatsächliche Prüfung dieser Gleichungen auch in diesen Fällen zu erhalten.

IV. Die Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde.

A. In reinen wässerigen Lösungen.

Messungen der Ketten:

$$H_2/MeOH\ (m_1)/Me_xHg/MeOH\ (m_2)/H_2$$

für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von KOH, $NaOH$ und $LiOH$ in reinen wässerigen Lösungen sind von Knobel[2]), Harned[3]) und Harned und Swindells[4]) ausgeführt. Die

1) Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 648, 1925.
2) Knobel, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 70, 1923.
3) Harned, ibid. **47**, 676, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **117**, 1, 1925.
4) Harned u. Swindells, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 126, 1926.

Tabelle VI. Berechnete und beobachtete Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde.
Kette: $H_2|MeOH(m_2)/Me_xHg|MeOH(0{,}01)|H_2$.

A. Kaliumhydroxyd.

m_2	$E-E_{H_2O}$	γbeob.	γber.
0,01	0	0,904	0,904
0,03	0,0520	0,844	0,852
0,1	0,1104	0,776	0,783
0,3	0,1640	0,733	0,738
1,0	0,2270	0,747	0,744
3,0	0,3005	(1,044)	(1,077)

B. Natriumhydroxyd.

m_2	$E-E_{H_2O}$	γbeob.	γber.
0,0053	0,0315	0,932	0,925
0,01	0	0,901	0,901
0,0202	0,0338	0,862	0,869
0,0526	0,0795	0,805	0,813
0,1081	0,1133	0,757	0,764
0,1034	0,1413	0,732	0,730
0,3075	0,1761	0,699	0,686
0,507	0,2000	0,664	0,666
1,020	0,2220	0,666	0,670
1,517	0,2446	0,694	0,695
2,024	0,2918	0,728	0,734
3,10	0,2899	(0,82)	(0,85)

C. Lithiumhydroxyd.

m_2	$E-E_{H_2O}$	γbeob.	γber.
0,01	0	0,899	0,899
0,0205	0,0400	0,839	0,854
0,0505	0,0764	0,788	0,795
0,1008	0,1090	0,744	0,746
0,1038	0,1097	0,733	0,744
0,242	0,1484	0,667	0,666
0,346	0,1644	0,637	0,633
0,432	0,1740	0,616	0,613
0,553	0,1844	0,589	0,591
0,611	0,1892	0,585	0,582
1,063	0,2147	0,552	0,538
1,812	0,2378	0,508	0,507
2,386	0,2502	0,491	0,498
2,577	0,2532	0,482	0,496
3,926	0,2736	(0,471)	(0,499)

	A	B	$a\times10^8$
KOH . . .	0,777	0,0632	3,35
$NaOH$.	0,66	0,050	2,87
$LiOH$ . . .	0,50	0,0215	2,15

elektromotorischen Kräfte dieser Ketten sind durch folgende Gleichung gegeben:

$$E=\frac{RT}{NF}\ln\frac{a_{OH(m_2)}\,a_{Me(m_2)}\,a_{H_2O(m_2)}}{a_{OH(m_1)}\,a_{Me(m_1)}\,a_{H_2O(m_1)}}. \quad (25)$$

Subtraktion der Größe:

$$E_{H_2O}=\frac{RT}{NF}\ln\frac{a_{H_2O(m_2)}}{a_{H_2O(m_1)}} \quad (26)$$

gibt:

$$E-E_{H_2O}=\frac{RT}{NF}\ln\frac{a_{OH(m_2)}\,a_{Me(m_2)}}{a_{OH(m_1)}\,a_{Me(m_1)}}= \quad (27)$$

$$0{,}1183\log\frac{\gamma_2 m_2}{\gamma_1 m_1}.$$

Die Berechnung der Größe E_{H_2O} wird am einfachsten durch graphische Integration der Gleichung von Duhem:

$$\int d\log a_1=-\frac{N_2}{N_1}\int d\log a_2 \quad (28)$$

mit Näherungswerten für die Aktivität a_2 des gelösten Elektrolytes ausgeführt. Dies gibt gewöhnlich hinreichend genaue Werte für die Aktivität a_1 des Lösungsmittels. N_2/N_1 ist der Molenbruch der Lösung. Eine genauere Berechnungsmethode gibt Harned[1]). In der Zusammenfassung der Messungen in Tabelle VI sind alle elektromotorischen Kräfte für E_{H_2O} korrigiert. Die beobachteten Werte sind auf den für 0,01 M Lösungen berechneten Wert umgerechnet.

Das Ergebnis dieser Messungen besitzt ein sehr großes Interesse, weil die Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde bei wachsender Konzentration sich in entgegengesetzter Richtung wie die der Alkalichloride ändern. Der Aktivitätskoeffizient von $LiCl$ ist höher als der von $NaCl$, während derjenige von $LiOH$ niedriger als der von $NaOH$ ist. Diese Tatsache ist nicht in Übereinstimmung mit der Annahme von Hückel, daß die δ-Werte der Ionen Konstanten und unabhängig von der Anwesenheit anderer Ionen sind. Um eine Erklärung dieser Umkehrung der Verhältnisse zu finden wurde erst Gleichung (7) für die Berechnung der Resultate verwendet. Die Liter- und Gewichtskonzentrationen in 1000 g Lösungsmittel sind bei den Alkalihydroxyden einander nahe gleich, und darum wurden bei der Berechnung die letzteren verwendet. Die erhaltenen B-Werte wurden etwas geändert um die Messungen besser wiederzugeben.

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Wertereihen ist ebensogut wie bei den Alkalichloriden. Geringe Abweichungen bei hohen Konzentrationen können durch kleine Versuchsfehler verursacht sein. Die Werte der erhaltenen Konstanten sind aber von denen der Alkalichloride ganz verschieden. Die Berechnung der δ-Werte für das Hydroxylion aus Gleichung (11) ergibt für KOH-Lös. $\delta_{OH}=16{,}1$, $NaOH$-Lös. $\delta_{OH}=5{,}1$, $LiOH$-Lös. $\delta_{OH}=15{,}4$, wenn angenommen wird, daß die δ_{Me}-Werte dieselben wie die für $MeCl$-Lösungen gegebenen waren.

Die einfachste Erklärung der großen Variationen von δ_{OH} für die verschiedenen Hydroxyde ist augenscheinlich. Die Annahme der Theorie, daß die δ-Werte Konstanten seien, ist für kom-

1) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 252, 1922.

Tabelle VII. Hypothetische und beobachtete Aktivitätskoeffizienten von $NaOH$ und $LiOH$.

	A. Natriumhydroxyd.				B. Lithiumhydroxyd.			
m	$\gamma'_{hyp.}$	$\gamma_{beob.}$	$\log \gamma'/\gamma$	B^0	$\gamma'_{hyp.}$	$\gamma_{beob.}$	$\log \gamma'/\gamma$	B^0
0.2	0.790	0,766	—	—	0,814	0,742	—	—
0.3	0.748	0,704	0,0263	0,0858	0,817	0,646	0,0920	0,307
0.5	0.750	0,678	0,0438	0.0876	0,865	0.600	0.1589	0,317
1.0	0,815	0,668	0,0864	0,0864	1,094	0,552	0.2071	0,297
1.5	0,937	0,688	0,1341	0,0891	1,400	0.526	0,4270	0.285
2.0	1,085	0,724	0,1757	0,0878	1.915	0,504	0,5797	0.289
3.0	1,414	0,810	0,2420	0,0807	3.398	0,480	0,8500	0,283

plexe Ionen nicht gültig. Der δ-Wert zusammengesetzter Ionen ist vielmehr von der Natur aller anwesenden Ionen abhängig.

Wie sind diese Variationen möglich? Komplexe Ionen sind im allgemeinen in einer oder mehreren Richtungen unsymmetrisch gebaut. Es ist wohl am wahrscheinlichsten, daß auch für ein solches Ion die Elektronenbahnen sich so einstellen, daß elektrische Symmetrie so nahe wie möglich herrscht. Das Ion sollte dann kein elektrisches Moment oder Dipolmoment haben. In ein intensives elektrisches Feld hineingebracht, ändern sich aber die Verhältnisse sofort, weil das Feld eine dem Starkeffekt ähnliche Wirkung auf das Ion hat. Die Elektronenbahnen, die für zwei oder mehrere Atome gemeinsam sind, werden deformiert und die Abstände zwischen den Atomen des Ions werden geändert. Dies gibt dem Ion ein Dipolmoment, das unter Umständen vielleicht bis auf sehr große Beträge wachsen kann[1]).

In einer Lösung haben wir bei kleinen Annäherungsabständen zwischen den Ionen große Deformierungen von komplexen Ionen zu erwarten, aber die Deformierbarkeit muß mit wachsendem Abstand sehr schnell abnehmen. Eine quantitative Behandlung dieser Verhältnisse ist zurzeit ziemlich aussichtslos, da wir noch sehr wenig von der Feinstruktur komplexer Ionen kennen.

Das Dipolmoment des komplexen Ions bewirkt eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante der Lösung. Wegen der großen Ähnlichkeit zwischen der Erniedrigung der DK. der Lösung durch die Polarisation des Lösungsmittels und der Erhöhung durch die des komplexen Ions, können wir, dem Vorgang von Hückel folgend, annäherungsweise setzen:

$$D = D_0 + \delta_i^0 m - \delta_i m, \qquad (29)$$

wo δ_i die Erhöhung der DK. durch das komplexe Ion i bezeichnet. δ_i^0 ist von der Natur aller anwesenden Ionen abhängig, aber als Folge der Polarisation ein und desselben Ions muß es eine Konstante sein. Die Erhöhung der DK. sollte also jetzt in der Lösung eines einzigen, reinen Elektrolytes proportional der Konzentration anwachsen. Auf Grund unserer Annahme sollte es dann möglich sein, die von Hückel abgeleiteten Gleichungen für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions ohne weiteres auch für starke Elektrolyte mit komplexen Ionen zu verwenden. Wir haben aber erst zu zeigen, daß die Differenz zwischen dem Logarithmus des hypothetischen Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten mit einem komplexen Ion ohne Dipolmoment gedacht und dem des wirklich gemessenen eine lineare Funktion ist:

$$\log f_h - \log f_a = B^0 m, \qquad (30)$$

wo f_h und f_a der hypothetische bzw. der gemessene Aktivitätskoeffizient desselben Elektrolyten ist.

Es wäre außerordentlich schwierig, diese Frage exakt zu behandeln und kompliziertere Berechnungen zu versuchen ist zwecklos. Wir müssen also eine einfache Näherungsmethode finden. Der für KOH berechnete δ_{OH}-Wert 16,1 ist ziemlich groß. Wir wollen darum annehmen, daß dies der δ-Wert eines Hydroxylions ohne eigenes Dipolmoment ist. Als A-Wert für die Berechnung wählen wir den A-Wert für KOH. Dies gibt nach Gleichung (11) mit den δ-Werten in Tabelle III für Na und Li, 7,8 und 19,8 bzw. die hypothetischen B-Werte B_{NaOH} 0,083 und B_{LiOH} 0,1474. Die Logarithmen der hypothetischen Aktivitätskoeffizienten wurden dann nach Gleichung (7) mit den angenommenen A- und B-Werten berechnet. Nach Subtraktion der Logarithmen der gemessenen Aktivitätskoeffizienten und Division mit der Konzentration wurden die Zahlen in der fünften und neunten Spalte von Tabelle VII erhalten.

Unsere Erwartung ist, wie wir aus der Tabelle ersehen, in einer sehr schönen Weise erfüllt. Es ist uns gelungen zu zeigen, daß das eigentümliche Verhalten der Alkalihydroxyde mit großer Wahrscheinlichkeit durch Variationen in dem elektrischen Moment des Hydroxylions verursacht wird. Eine einfache Überlegung zeigt, daß auch, wenn die Berechnung der hypo-

1) Vgl. auch Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, Mai-Heft, 1926.

Tabelle VIII. Beobachtete und berechnete Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde in Alkalichloridlösungen.

A. KOH 0,1, KCl m_2, $B' = 0{,}014$

m_2	E	γbeob.	γber.
0,1022	0,0227	0,694	0,703
0,5060	0,0376	0,654	0,659
1,009	0,0513	0,632	0,632
2,005	0,0679	0,614	0,628
3,025	0,0799	0,657	0,648

A. KOH 0,01, KCl m_2, $B' = 0{,}014$

0,0206	0,0240	0,825	0,841
0,0507	0,0304	0,789	0,805
0,1008	0,0518	0,744	0,763
0,2055	0,0666	0,711	0,714
0,509	0,0846	0,651	0,653
1,085	0,1013	0,620	0,620
2,053	0,1168	0,615	0,616
3,055	0,1291	0,640	0,633

C. $LiOH$ 0,1, $LiCl$ m_2, $B' = 0{,}031$

0,0175	0,0033	0,727	0,737
0,0916	0,0132	0,691	0,690
0,1941	0,0221	0,663	0,661
0,2109	0,0234	0,662	0,656
0,222	0,0239	0,659	0,654

B. $NaOH$ 0,1, $NaCl$ m_2, $B' = 0{,}020$

m_2	E	γbeob.	γber.
0,204	0,0234	0,686	0,685
0,502	0,0379	0,646	0,638
1,024	0,0520	0,623	0,623
2,041	0,0672	0,607	0,605
3,099	0,0784	0,618	0,629

B. $NaOH$ 0,01, $NaCl$ m_2, $B' = 0{,}020$

0,0205	0,0241	0,829	0,845
0,0503	0,0384	0,775	0,800
0,1011	0,0521	0,745	0,754
0,2028	0,0658	0,703	0,698
0,5045	0,0841	0,645	0,640
1,017	0,0991	0,612	0,604
2,021	0,1150	0,593	0,596
3,071	0,1255	0,591	0,616
0,456	0,0355	0,625	0,614
0,469	0,0350	0,622	0,613
0,746	0,0440	0,598	0,591
0,978	0,0490	0,585	0,582
1,208	0,0536	0,579	0,579

thetischen Aktivitätskoeffizienten mit einem etwas zu niedrigen δ_{OH}-Wert ausgeführt wäre, dies das theoretische Resultat nicht ändern könnte.

Wie die Annahme der linearen Erniedrigung der DK. der Lösung durch einfache symmetrische Ionen bei der Verwendung der von Hückel gegebenen allgemeinen Gleichungen in einigen Fällen DK.-Werte gibt, die viel zu klein oder sogar negativ sind, sollte auch die berechnete Erhöhung der DK. durch komplexe Ionen in gewissen Fällen bald Werte geben, die viel zu hoch sein müssen. Solch einem Fall werden wir später bei den Alkalisulfatlösungen begegnen. Die Gleichungen von Hückel haben sich aber in allen bisher behandelten Fällen als sehr allgemeingültig erwiesen und wir sollten darum erst diese Anomalien durch Zusatzhypothesen zu erklären versuchen. Es läßt sich vielleicht denken, daß die Anomalien der Erniedrigung sich erklären lassen als eine Erhöhung des thermodynamischen Potentials der Ionen durch Hydratationsvorgänge nach der Theorie von Bjerrum[1]), die in geänderter Form hier verwendet werden könnte. Das entgegengesetzte Verhalten, eine Erhöhung der DK., die uns etwas zu groß erscheint, bietet aber für die Erklärung viel größere Schwierigkeiten. Es wäre möglich, daß wir doch hier die Auffassung der klassischen Theorie von der Gegenwart undissoziierter Moleküle nicht ganz entbehren können.

1) Bjerrum, Meddel. Vet.-Akad. Nobelinst. **5**, Nr. 16, 1919; Zeitschr. f. anorg. Chem. **109**, 275, 1920.

B. Die Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde in Alkalichloridlösungen.

Messungen der Ketten:

$$H_2|MeOH(m_1), MeCl(m_2)|Me_xHg|MeOH(m_1)|H_2$$

sind von Harned[1]) und Harned und Swindells[2]) ausgeführt. Sie sind nach Gleichung (25) zu berechnen und wie dort angegeben für die Änderung der Aktivität des Lösungsmittels korrigiert. Eine Zusammenfassung gibt Tabelle VIII.

Das Resultat der Messungen mit $LiOH$-0,01 M—$LiCl$-Lösungen ist nicht eingetragen. Es scheint als ob es nicht ganz gelungen wäre, die Schwierigkeiten der Messung, welche infolge Amalgamzersetzung während der Strömung auftreten, zu beseitigen. Das Resultat muß darum etwas fehlerhaft sein. Für die Messungen mit 0,1 M $LiOH$ in $LiCl$-Lösungen ist es schwierig ein Urteil über die Genauigkeit abzugeben. Die wahrscheinlichen Versuchsfehler sind aber sicher viel größer als gewöhnlich. Die berechneten Aktivitätskoeffizienten in der Tabelle sind gemäß folgender Gleichung erhalten:

$$\log \gamma = -\frac{0{,}354\sqrt{2\,m_T}}{1 + A\sqrt{2\,m_T}} + B\,2\,m_T + B'\,2\,m_S, \qquad (31)$$

wo m_T die Gesamtmolarität und m_S die Salzkonzentration bedeutet. Die Konstante B' ist

1) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 684 u. 689, 1925.

2) Harned u. Swindells, ibid. **48**, 126, 1926.

aus den Messungen abgeleitet. A und B sind die entsprechenden Konstanten der reinen Alkalihydroxyde (Tabelle VI).

Die allgemeine Gleichung von Hückel gibt für die Aktivitätskoeffizienten von $MeOH$ in $MeOH—MeCl$-Lösungen bei konstanter Hydroxydkonzentration folgende Gleichung (vgl. die Gleichungen 116—118b in seiner Arbeit):

$$\begin{aligned}\log \gamma_{OH} = & -\frac{0{,}354\sqrt{I}}{1+A\sqrt{I}} + \frac{0{,}0194\cdot 10^{-8}\cdot I}{a(1+A\sqrt{I})}\left[\delta_{OH}\left(\frac{1}{2}+\frac{m_1}{I}\right)+\delta_{Cl}\frac{m_2}{I}+\delta_{Me}\right] - \\ & - \frac{0{,}00225\cdot I^{3/2}}{(1+A\sqrt{I})^2}\left[\delta_{OH}\frac{m_1}{I}+\delta_{Cl}\frac{m_2}{I}+\delta_{Me}\frac{1}{2}\right]+ \\ & + \frac{0{,}000246\cdot 10^{-8}\cdot I^2}{a}\left[\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{1+A\sqrt{I}}+\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{(1+A\sqrt{I})^2}\right] \\ & \cdot\left[\delta_{OH}\frac{m_1}{I}+\delta_{Cl}\frac{m_2}{I}+\delta_{Me}\frac{1}{2}\right]\cdot\left[\delta_{OH}\left(1+\frac{m_1}{I}\right)+\delta_{Cl}\frac{m_2}{I}+\delta_{Me}\frac{3}{2}\right]- \\ & - \frac{1}{2}\log(1+0{,}036\,m_{OH}) - \frac{1}{2}\log(1+0{,}036\,m_{Me})\end{aligned} \qquad (32)$$

wo $I=\sum c_i z_i^2 = 2(m_1+m_2)$ ist. Bei der Ableitung dieser Gleichung wurde wie vorher angenommen, daß die Annäherungsabstände aller in der Lösung anwesenden Ionen gleich sind. Dies ist aber besonders in diesem Fall etwas bedenklich wegen der großen Differenzen zwischen den A-Werten der reinen Salze und denen der Hydroxyde. Um eine Vorstellung von der Größe des möglichen Fehlers zu erhalten, wurde für einige $NaOH—NaCl$-Lösungen die Berechnung sowohl mit dem A-Wert 0,66 des reinen Hydroxydes als auch mit dem entsprechenden Wert 0,84 für das Salz ausgeführt. Eine andere Fehlerquelle für die Berechnung ist die Unsicherheit über die Größe des δ_{OH}-Wertes. In den Hydroxyd-Salzlösungen müssen die Annäherungsabstände der Ionen viel größer als in den reinen Hydroxydlösungen sein. Teils wegen dieser Vergrößerung der Abstände und teils auch wegen der Anwesenheit anderer negativen Ionen muß die Deformierung des Hydroxylions geringer sein und wir sollten für $NaOH—NaCl$ und $LiOH—LiCl$-Lösungen viel höhere δ_{OH}-Werte verwenden, als wir berechnet haben. Die Zusammenfassung einiger Berechnungen gibt Tabelle IX.

Tabelle IX. Die theoretische Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde in Alkalichloridlösungen.

	KOH 0,1, KCl m_2			$NaOH$ 0,1, $NaCl$ m_2				
m_2	γbeob.	γber.	Konst.	γbeob.	γber.	Konst.	γber.	Konst.
0.2	0,694	0,695		0,686	0,661		0.680	
0,5	0,654	0,654	$A=0{,}78$	0,646	0,621	$A=0{,}66$	0,637	$A=0{,}84$
1.0	0,632	0,614	$\delta_{OH}=10{,}1$	0,623	0,558	$\delta_{OH}=5{,}1$	0.582	$\delta_{OH}=5{,}1$
1,5	0.633	0,591	$\delta_{Cl}=3{,}2$	0,614	0,514	$\delta_{Cl}=3{,}2$	0,541	$\delta_{Cl}=3{,}2$
2.0	0.634	0,576	$\delta_K=3{,}2$	0,607	0,480	$\delta_{Na}=7{,}8$	0.512	$\delta_{Na}=7{,}8$

Die mit wachsender Salzkonzentration steigenden Abweichungen können, wie die Tabelle zeigt, nicht durch fehlerhafte A-Werte allein erklärt werden. Nur bei der Annahme eines nahe normalen δ_{OH}-Wertes auch für $NaOH—NaCl$- und $LiOH—LiCl$-Lösungen sollten die Abweichungen zum größten Teil verschwinden.

Eine graphische Darstellung der Messungen an Ketten mit Alkalihydroxydlösungen geben die Fig. 8, 9 und 10. Fig. 8 gibt die Kurven der Aktivitätskoeffizienten der Hydroxyde in reinen Lösungen. Es werde nur auf die allgemeine Ähnlichkeit aber umgekehrte Reihenfolge dieser Kurven im Vergleich mit denen für die Alkalichloride hingewiesen. Die Werte von $\log\gamma$ für KOH- in KCl-Lösungen als Funktion der Hydroxydkonzentration bei verschiedenen Gesamtkonzentrationen finden wir in Fig. 9. Es gibt nur drei Meßpunkte für jede Kurve, aber wegen ihrer Verteilung und der ähnlichen Neigung der Kurven müssen sie als nahe gerade Linien betrachtet werden. Dieselbe Reihe von Kurven können wir auch aus den Messungen an $NaOH—NaCl$-Lösungen erhalten. Fig. 10 zeigt einen Vergleich der Änderungen von $\log\gamma$ für $MeOH$- oder HCl in $MeOH—MeCl$- und

HCl—*MeCl*-Lösungen bzw. bei dem Übergang von reiner Hydroxyd- oder Säurelösung der Konzentration 1 M zu einer reinen Salzlösung derselben Konzentration (vgl. auch Fig. 6). Die Gesamtkonzentration 1 M wird konstant gehalten. Das Verhalten der Alkalihydroxyde ist, wie wir sehen, sehr ähnlich dem der Säure.

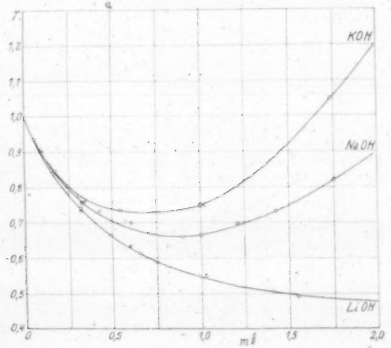


Fig. 8. Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde (Kurven $\gamma \uparrow \rightarrow \sqrt{m}$).

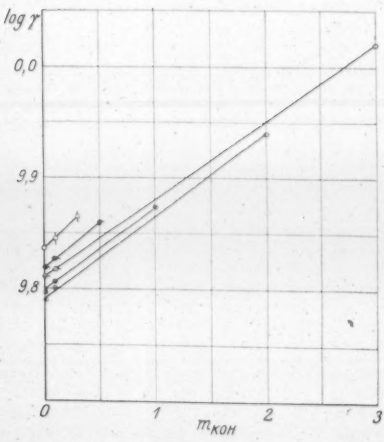


Fig. 9. Aktivitätskoeffizienten von *KOH* in *KCl*-Lösungen bei konstanter Gesamtkonzentration (Kurven $\log \gamma \uparrow \rightarrow m_{KOH}$).

0,3 m Gesamtkonzentration,
0,5 „ „
1 „ „
2 „ „
3 „ „

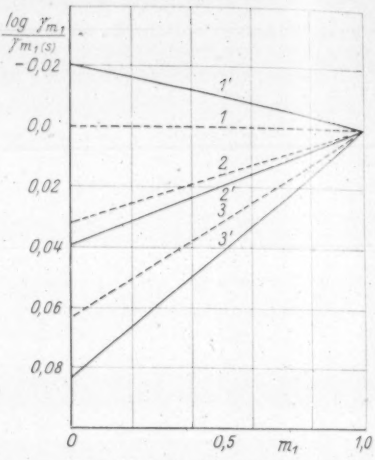


Fig. 10. Vergleich der Aktivitätskoeffizienten von *HCl* und *MeOH* in Alkalichloridlösungen bei der konstanten Gesamtkonzentration 1 m.

m_1 = die Konzentration der Säure oder des Hydroxyds,
γ_{m_1} = Aktivitätskoeffizient der Säure oder des Hydroxyds in reiner wässeriger Lösung bei der Konzentration 1 m,
$\gamma_{m_1(S)}$ = Aktivitätskoeffizient der Säure oder des Hydroxyds in einer Salzlösung mit der Gesamtkonzentration 1 m.

1' *LiOH* in *LiCl*-Lösungen, 1 *HCl* in *LiCl*-Lösungen,
2' *NaOH* in *NaCl*-Lösungen, 2 *HCl* in *NaCl*-Lösungen,
3' *KOH* in *KCl*-Lösungen, 3 *HCl* in *KCl*-Lösungen.

Messungen von Ketten mit Alkalisulfatlösungen.

Wir haben uns bisher nur mit verhältnismäßig sehr einfachen Ionen und Elektrolyten beschäftigt. Die Ionen der Alkali- und Erdalkalichloride besitzen eine allseitige Symmetrie und es wurde auch bei Lösungen dieser Chloride eine ausgezeichnete Anpassung der allgemeinen Gleichungen von Hückel an die Messungen gefunden. Das Hydroxylion der Alkalihydroxyde ist noch ziemlich einfach gebaut und doch sind die Verhältnisse hier viel komplizierterer zu deuten. Es wurde, um die Annahme der Theorie von vollständiger Dissoziation starker Elektrolyte beibehalten zu können, notwendig, eine Zusatzhypothese einzuführen. Die Änderungen des δ-Wertes des Hydroxylions in verschiedenen Elektrolytlösungen sind durch seine große Deformierbarkeit in einem elektrischen Felde zu erklären. Das Verhalten der Alkalisulfatlösungen ist aber noch schwieriger zu behandeln. Die Zukunft mag vielleicht eine andere

Tabelle X. Die Aktivitätkoeffizienten der Alkalisulfate.

Kette: $Hg/Hg_2SO_4/Me_2SO_4(m_2)/Me_xHg/Me_2SO_4(0{,}05)/H_2SO_4/Hg$.

m_2	c_2	E	$\log a_{m_2}/a_{0,05}$	a_{m_2}	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
		A. Kaliumsulfat.	$A = 0{,}662$	$B = -0{,}014$		
0,05	0,0250	— 0,0198	— 0,2237	0,0237	0,597	0,602
0,10	0,050	0	0	0,0397	0,500	0,513
0,25	0,125	0,0241	0,2713	0,0741	0,373	0,395
0,50	0,248	0,0420	0,4735	0,118	0,297	0,313
1,00	0,494	0,0601	0,6773	0,189	0,238	0,239
1,25	0,621	0,0654	0,7370	0,218	0,218	0,218
		B. Natriumsulfat.	$A = 0{,}719$	$B = -0{,}0053$		
0,05[1]	0,025	— 0,0202	— 0,2275	0,0238	0,599	0,608
0,10	0,050	0	0	0,0401	0,506	0,524
0,25	0,125	0,0255	0,2870	0,0777	0,392	0,412
0,50[1]	0,249	0,0452	0,5097	0,130	0,327	0,335
1,00	0,495	0,0634	0,7150	0,208	0,262	0,207
2,00	0,975	0,0809	0,9121	0,328	0,206	0,208
3,00[1]	1,438	0,0909	1,0248	0,425	0,178	0,177
4,00	1,882	0,0961	1,0829	0,486	0,153	0,155
		C. Lithiumsulfat.	$A = 0{,}767$	$B = +0{,}0087$		
0,05[1]	0,025	— 0,0205	— 0,2312	0,0238	0,601	0,613
0,10	0,050	0	0	0,0406	0,512	0,535
0,25	0,125	0,0274	0,3092	0,0828	0,417	0,432
0,50[1]	0,249	0,0481	0,5420	0,142	0,357	0,363
1,00	0,495	0,0684	0,7707	0,240	0,302	0,308
2,00	0,979	0,0890	1,0036	0,410	0,258	0,269
3,00[1]	1,447	0,1041	1,1730	0,605	0,254	0,253
4,00	1,903	0,1143	1,2886	0,789	0,249	0,248

1) Die elektromotorische Kraft der Kette wurde für die Berechnung der Konstanten A und B verwendet.

Deutung der Tatsachen ergeben, als die hier als am wahrscheinlichsten betrachtete Erklärung.

V. Die Aktivitätskoeffizienten der Alkalisulfate.

Messungen der Ketten:

$$Hg/Hg_2SO_4/Me_2SO_4(m_2)/Me_xHg/Me_2SO_4(m_1)/Hg_2SO_4/Hg$$

sind von Åkerlöf[1]) ausgeführt. Ihre elektromotorischen Kräfte sind gegeben durch:

$$E = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a^2_{Me(m_2)}\, a_{SO_4(m_2)}}{a^2_{Me(m_1)}\, a_{SO_4(m_1)}} = \tag{33}$$

$$E_0 + 0{,}08872 \log \gamma_2 m_2 \sqrt[3]{4}.$$

Die Aktivitätskoeffizienten von K_2SO_4 bei der Bezugskonzentration 0,05 M sind von Lewis und Randall[2]) aus Gefrierpunktmessungen berechnet worden. Ihre Werte für zwei Konzentrationen wurden mit ihrem aus Kettenmessungen abgeleiteten Verhältnis verglichen und das Mittel verwendet. Es gibt nur wenige entsprechende Messungen für Na_2SO_4 und für Li_2SO_4-Lösungen fehlen sie nahezu vollständig. Die kritische Zusammenstellung von Noyes und Falk[1]) zeigt aber, daß die Konstanten für 0,05 M K_2SO_4- und Na_2SO_4-Lösungen nur sehr wenig verschieden sein können. Um den Vergleichswert für die Li_2SO_4-Lösung zu erhalten, wurde eine graphische Untersuchung der Kurven für die Aktivitätskoeffizienten von K_2SO_4 und Li_2SO_4 bei höheren Konzentrationen zu Hilfe genommen. Eine Zusammenfassung der Messungen gibt Tabelle X.

Die erste und zweite Spalte der Tabelle gibt die Salzkonzentration in Gewichtsnormalität n_2 bzw. Litermolarität c_2. Die letzte gibt die gemäß Gleichung (20) berechneten Aktivitätskoeffizienten der Alkalisulfate.

Wie später ausführlich gezeigt werden soll, ist die Löslichkeit von Hg_2SO_4 in schwach sauren Alkalisulfatlösungen bei hohen Verdünnungen so groß, daß die Messungen nicht ohne weiteres verwendet werden können. Bei verdünnten Lösungen scheint es auch, als ob die Elektroden sehr empfindlich gegen Spuren von gelöster Luft sind. Es ist dann zu erwarten, daß die Messungen bei wachsenden Salzkonzen-

1) Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, Mai-Heft, 1926.

2) Lewis u. Randall, Thermodynamics, Mc Graw Hill Book Co., New York 1923, S. 344 u. 362.

1) Noyes u. Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1011, 1910; vgl. auch Landolt-Börnstein.

Tabelle XI. Die Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure.

Kette: $H_2 | H_2SO_4(m) | Hg_2SO_4 | Hg$. $A = 0{,}40$, $B = 0{,}031$.

m	c	E	γber.	γbeob.	
0,005	0,005	0,8269	0,769	—	(E.K. berechnet; gef. 0,8169)
0,050	0,050	0,7557	0,488	0,488	(angenommener Standardwert)
0,100	0,100	0,7372	0,396	0,397	(gemessen von Harned und Sturgis)
0,505	0,492	0,6960	0,228	0,228	
1,031	0,992	0,6751	0,194	0,192	
3,037	3,186	0,6187	0,252	0,235	
8,204	9,11	0,5506	0,534	0,610	

trationen etwas genauer werden. Die berechneten B-Werte wurden darum ein wenig geändert, um eine bessere Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen zu erhalten. Da die in dieser Weise berechneten Wertereihen in dem Gebiet für Lösungen über 0,25 M sehr nahe mit den gemessenen übereinstimmen, können wir Gleichung (20) auch für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei verdünnteren Lösungen annäherungsweise verwenden. Ehe wir die Werte der Konstanten A und B näher besprechen, wollen wir die Berechnung einiger Messungen mit Schwefelsäure behandeln.

VI. Der Aktivitätskoeffizient von H_2SO_4 in reinen wässerigen Lösungen.

Messungen der Ketten: $H_2 | H_2SO_4(m_1) | Hg_2SO_4 | Hg$ sind von Randall und Cushman[1]) ausgeführt. Für sehr verdünnte Lösungen sind die Messungen dieser Ketten nicht mehr vergleichbar mit denen bei höheren Konzentrationen wegen des zunehmenden Einflusses der Löslichkeit von Hg_2SO_4. Die graphische Behandlung der Messungen von Ketten mit H_2SO_4—Me_2SO_4-Lösungen zeigt, daß die Kurve für die elektromotorische Kraft einer Kette gegen die Salzkonzentration schon in den 0,05 M H_2SO_4-Reihen ein schwach ausgeprägtes Minimum sehr nahe dem Koordinatenursprung zeigt. Die Schärfe dieses Minimums nimmt mit abnehmender Säurekonzentration sehr stark zu. Wegen dieser äußerst steilen Abnahme wird es schwierig, die wahre elektromotorische Kraft der Kette zu messen, da sie durch Spuren von Verunreinigungen in der Lösung stark beeinflußt wird. Mit zunehmender Löslichkeit von Hg_2SO_4 bei abnehmender Säurekonzentration muß also dies einen wachsenden Einfluß auf die Messung haben.

Lewis und Linhart[2]) haben die Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure bei niedrigen Konzentrationen aus den Gefrierpunktsmessungen von Hausrath[1]) berechnet. Ihre Berechnung gab für eine 0,05 M-Lösung den Wert $\gamma = 0{,}696$, während das Grenzgesetz in der Theorie von Debye und Hückel $\gamma = 0{,}753$ gibt. Eine Neuberechnung der Messungen von Hausrath zeigte, daß für diese Konzentration der höchste mögliche Wert etwa 0,72 war. Nachher gemachte Verbesserungen seiner Versuchsmethode haben aber gezeigt[2]), daß diese Resultate ein wenig unsicher sein können, und sie sollen darum hier nicht berücksichtigt werden. Tabelle XI gibt eine Berechnung der Messungen von Randall und Cushman nach Gleichung (20).

Der berechnete B-Wert wurde ein wenig geändert, um eine bessere Übereinstimmung bei mittleren Konzentrationen zu erhalten. Da es hier wie bei den Chloridlösungen statthaft sein dürfte, den Aktivitätskoeffizienten von H_2SO_4 in sehr verdünnten Lösungen mit Hilfe der erhaltenen Konstanten zu berechnen, so müssen die Gefrierpunktsmessungen von Hausrath etwas fehlerhaft sein.

VII. Die Debye-Hückel-Konstanten der Alkalisulfate und Schwefelsäure.

Für die Berechnung des δ-Wertes des Sulfations wollen wir die Annahme gleicher Annäherungabstände aller in einer gegebenen Lösung anwesenden Ionen beibehalten. Eine Zusammenfassung der nach Gleichung (21) berechneten Konstanten gibt Tabelle XII.

Gemäß der von Hückel gemachten Annahme sind die δ-Werte der einfachen Ionen von der Natur der anderen anwesenden Ionen unabhängig und als nahe spezifische Konstanten anzusehen. Ebenso wie für das Hydroxylion der Alkalihydroxyde haben wir für das Sulfation δ-Werte gefunden, die große Variationen in ähnlicher

1) Randall u. Cushman, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 393. 1918.

2) Lewis u. Linhart, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1951, 1919.

1) Hausrath, Ann. d. Phys. (4), 9, 522, 1902; vgl. Lewis u. Randall, Thermodynamics, S. 344 und Jellinek, Lehrb. f. phys. Chem., Bd. II, S. 866 u. f., 1915, Ferdinand Enke, Stuttgart.

2) Vgl. z. B. Lewis u. Randall, Thermodynamics, S. 344.

Reihenfolge zeigen. Es könnte scheinen, als ob das Sulfation viel leichter als das Hydroxylion seine elektrische Symmetrie beibehalten könnte wegen der größeren Anzahl der am Aufbau des Ions beteiligten Elektronen. Die Änderung aller δ_{Me}-Werte in derselben Proportion durch Halbierung gibt tatsächlich einen δ_{SO_4}-Wert, $-13{,}2+0{,}4$, der innerhalb der Versuchsfehler als konstant betrachtet werden kann. Wir können darum vielleicht nicht den δ-Wert irgendeines Ions als eine Konstante betrachten.

Tabelle XII. Debye-Hückel-Konstanten der Alkalisulfate und Schwefelsäure.

	K_2SO_4	Na_2SO_4	Li_2SO_4	H_2SO_4
A-Werte . .	0,662	0,719	0,767	0,40
$\delta\times10^8$ . . .	2,85	3,10	3,31	1,72
B-Werte . .	— 0,014	— 0,0053	0,0087	0,031
δ_{M^+} (Tab III)	3,2	7,8	19,8	20,3
$\delta_{Me_2SO_4}$ . . .	— 3,6	— 1,4	2,1	2,4
δ_{SO_4}	— 17,2	— 19,7	— 33,3	— 33,4

Die Annahme der klassischen Theorie von der unvollständigen Dissoziation bringt uns noch viel größere Schwierigkeiten. Sind die Sulfate als einwertige Elektrolyte dissoziiert:

$$Me_2SO_4 = MeSO_4^- + Me^+, \qquad (34)$$

so sollten die Messungen nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$E = E_0 + 0{,}1183 \log \gamma m. \qquad (35)$$

Wegen der verhältnismäßig geringen Änderungen der elektromotorischen Kräfte unserer Ketten sollte mit dieser Annahme eine Berechnung der Messungen nach den allgemeinen Gleichungen von Hückel negative A-Werte geben. Negative Annäherungsabstände scheinen etwas sinnlos zu sein, aber um wieder positive Werte zu erhalten, müssen wir weiter auch annehmen, daß die primäre Dissoziation nur relativ geringe Beträge erreicht. Es dürfte darum besser sein, die Alkalisulfate und Schwefelsäure als vollständig dissoziierte Elektrolyte zu betrachten und die Möglichkeit von Änderungen der δ-Werte einfacher Ionen nach einer anderen Methode zu untersuchen.

VIII. Die Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure in Alkalisulfatlösungen.

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$Hg\,|\,Hg_2SO_4|H_2SO_4\ (m_1),\ Me_2SO_4\ (m)|H_2|H_2SO_4\ (m_1)|Hg_2SO_4|Hg$$

werden durch Subtraktion der gemessenen Werte der beiden Halbketten erhalten und werden darum durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H(S)}\, a_{SO_4(S)}}{a^2_{H(m_1)}\, a_{SO_4(m_1)}} = E_0 + 0{,}08872 \log a_{H_2SO_4(S)} \qquad (36)$$

Messungen der Salzsäurehalbketten sind von Harned und Sturgis[1]) und Åkerlöf[2]) ausgeführt. Eine Zusammenfassung der Messungen von Åkerlöf gibt Tabelle XIII. Die beobachteten Aktivitätskoeffizienten der Reihen mit 0,1 normaler H_2SO_4 sind mit den in Tabelle XI gegebenen Werten für E und γ der Halbkette mit reiner Säure berechnet. Als Vergleichswerte für die Reihen mit 0,01 normaler Säure wurden die theoretisch berechneten Werte verwendet. Wie vorher gezeigt, geben Hg_2SO_4-Elektroden bei sehr niedrigen Salz-Säurekonzentrationen nicht die diesen Konzentrationen entsprechenden Potentiale. In den Reihen mit 0,01 normaler Säure sind darum die Messungen mit Lösungen sehr niedriger Salzkonzentrationen als fehlerhaft eingeklammert. Die Salzkonzentration aller Lösungen ist in Gewichtsnormalität gegeben.

Die berechneten Werte der Aktivitätskoeffizienten sind mit einer Gleichung erhalten, die analog den für HCl—$MeCl$- und $MeOH$—$MeCl$-Lösungen verwendeten ist:

$$\left.\begin{aligned}\log \gamma = &-\frac{0{,}708\sqrt{6(c+c_S)}}{1+A\sqrt{6(c+c_S)}} + B\,6c + \\ &+ B_S\,6\,c_S - {}^1/_3[2\log(1+0{,}054 m_H) + \\ &+ \log(1+0{,}054\, m_{SO_4})],\end{aligned}\right| \qquad (37)$$

wo A und B den Debye-Hückel-Konstanten der reinen Säure entsprechen. B_S ist eine Konstante, die durch Gleichsetzung berechneter und beobachteter Aktivitätskoeffizienten für eine Lösung hoher Salzkonzentration erhalten wurde. Die Säure- und Salzkonzentrationen in Mol pro Liter sind mit c bzw. c_S bezeichnet. Die berechneten Werte zeigen in allen gemessenen Reihen bei mittleren Salzkonzentrationen geringe Abweichungen von den beobachteten Werten. Es ist nicht gut möglich diese als Beobachtungsfehler anzusehen, da sie immer dieselbe Richtung haben. Eine Ausgleichsrechnung für A und B_S würde vielleicht diese Abweichungen zum Verschwinden bringen. Wie in allen bisher behandelten Fällen wäre dann auch hier das lineare Zusatzglied bestätigt.

Ehe wir die allgemeinen Gleichungen von Hückel für die Berechnung der Aktivitäts-

1) Harned u. Sturgis, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 945, 1925.
2) Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, Mai-Heft, 1926.

Tabelle XIII. Die Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure in Lösungen von Kalium-, Natrium- und Lithiumsulfat.

Kette: $H_2|H_2SO_4(m_1), Me_2SO_4(m)|Hg_2SO_4|Hg$.

	1. Lösungen mit 0,1 $n H_2SO_4$				2. Lösungen mit 0,01 $n H_2SO_4$		
n	E	$a \cdot 10$	γbeob.	γber.	E	$a \cdot 100$	γbeob.
			A. Kaliumsulfatlösungen.	$B_S = -0{,}0407$			
0	0,7558	0,387	0,488	0,488	0,8169[1])	0,611[2])	0,760[2])
0,0125	0,7556	0,389	0,471	0,471	(0,8148[1])	0,836	0,777)
0,025	0,7557	0,388	0,454	0,453	(0,8137[1])	0,860	0,714)
0,050	0,7561	0,384	0,423	0,423	(0,8144[1])	0,844	0,585)
0,100	0,7574	0,371	0,371	0,367	0,8164	0,802	0,455
0,200	0,7600	0,347	0,303	0,313	0,8202	0,726	0,331
0,400	0,7652	0,294	0,216	0,237	0,8255	0,633	0,251
0,750	0,7709	0,262	0,162	0,171	0,8312	0,546	0,193
1,00	0,7739	0,242	0,137	0,137	0,8341	0,506	0,137
1,25	0,7766	0,225	0,119	0,118	0,8369	0,472	0,119
			B. Natriumsulfatlösungen.	$B_S = -0{,}0091$			
0,025	0,7555	0,390	0,456	0,456	(0,8132[1])	0,871	0,723)
0,050	0,7558	0,388	0,426	0,428	(0,8138[1])	0,857	0,594)
0,100	0,7563	0,382	0,382	0,385	0,8161	0,809	0,458
0,200	0,7590	0,355	0,310	0,327	0,8190	0,703	0,321
0,500	0,7635	0,317	0,220	0,237	0,8252	0,638	0,217
1,00	0,7689	0,276	0,156	0,171	0,8289	0,580	0,157
2,00	0,7737	0,243	0,111	0,116	0,8339	0,509	0,110
3,00	0,7766	0,226	0,090	0,090	0,8372	0,468	0,088
4,00	0,7781	0,217	0,079	0,074	0,8382	0,455	0,078
			C. Lithiumsulfatlösungen.	$B_S = +0{,}0051$			
0,0125	0,7554	0,391	0,473	0,473	(0,8132[1])	0,872	0,810)
0,025	0,7553	0,392	0,459	0,456	(0,8129[1])	0,878	0,729)
0,050	0,7555	0,391	0,430	0,430	(0,8135[1])	0,866	0,600)
0,100	0,7563	0,382	0,382	0,389	0,8153	0,826	0,468
0,200	0,7581	0,365	0,319	0,333	0,8179	0,772	0,353
0,500	0,7617	0,332	0,230	0,249	0,8213	0,707	0,240
1,00	0,7651	0,304	0,172	0,189	0,8248	0,644	0,174
2,00	0,7667	0,292	0,133	0,141	0,8265	0,618	0,133
3,00	0,7662	0,296	0,119	0,119	0,8253	0,636	0,120
4,00	0,7643	0,310	0,113	0,107	0,8232	0,672	0,115

1) Gemessene Werte mit einem größeren Fehler. — 2) Berechnete Werte.

Tabelle XIV. Ein Vergleich der Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure nach den Gleichungen (37) und (38) berechnet.

	A. Natriumsulfatlösungen.						B. Li_2SO_4-Lösungen.		
	0,1 n-Reihe			0,01 n-Reihe			0,1 n-Reihe		
n	γbeob.	γber. n (37)	γber. n (38)	γbeob.	γber. n (37)	γber. n (38)	γbeob.	γber. n (37)	γber. n (38)
0,100	0,382	0,385	0,377	0,458	0,464	0,464	0,382	0,389	0,384
0,200	0,310	0,327	0,320	0,321	0,370	0,370	0,319	0,333	0,329
0,500	0,220	0,237	0,233	0,217	0,251	0,252	0,230	0,249	0,249
1,00	0,156	0,171	0,169	0,157	0,176	0,177	0,172	0,189	0,186
2,00	0,111	0,116	0,116	0,110	0,117	0,119	0,133	0,141	0,140
3,00	0,090	0,090	0,090	0,088	0,090	0,092	0,119	0,119	0,120
4,00	0,079	0,074	0,075	0,078	0,074	0,076	0,113	0,107	0,108

koeffizienten von H_2SO_4- in H_2SO_4—Me_2SO_4-Lösungen anwenden, wollen wir erst eine etwas einfachere Behandlung versuchen. Bei höheren Salzkonzentrationen in Lösungen niedriger Azidität ist der Aktivitätskoeffizient der Säure größtenteils durch die der Sulfationen bestimmt. Ihre Aktivität ist aber mit dem B-Wert des reinen Salzes verbunden. Wird die Säure als ein Teil des Salzes mit seinem eigenen A-Wert, in reiner Lösung aber mit dem B-Wert des an-

wesenden Salzes betrachtet, so erhalten wir folgende Gleichung:

$$\log \gamma = -\frac{0{,}708\sqrt{6\,c_T}}{1+0{,}4\sqrt{6\,c_T}} + B\,6\,c_T - \log(1+0{,}054\,m_T), \qquad (38)$$

wo c_T und m_T die Gesamtkonzentrationen in Mol pro Liter Lösung und 1000 g des Lösungsmittels bzw. sind. Ein Vergleich der in dieser Weise erhaltenen Aktivitätskoeffizienten mit den beobachteten und den nach Gleichung (37) berechneten Werten gibt Tabelle XIV.

Wie die Tabelle zeigt geben die Gleichungen (37) und (38) Werte die bei derselben Salzkonzentration einander sehr nahe liegen. Bei höheren Säurekonzentrationen sollten wir aber größere Abweichungen finden. Gleichung (37) wäre dann vorzuziehen.

Die allgemeinen Gleichungen von Hückel geben für die Aktivitätskoeffizienten von H_2SO_4 in H_2SO_4—Me_2SO_4-Lösungen folgende Gleichungen:

$$\log \gamma = \log f^0 + \log f^* - \frac{1}{3}\left[2\log(1+0{,}054\,m_H) + \log(1+0{,}054\,m_{SO_4})\right] \qquad (39)$$

$$\log f^0 = -\frac{0{,}708\sqrt{I}}{1+A\sqrt{I}} \qquad (40)$$

$$\left.\begin{aligned}\log f^* = {} & \frac{0{,}0194\cdot 10^{-8}\cdot 4}{(1+A\sqrt{I})a}\left[\delta_H(c_2+2c_1)+\delta_{Me}c_2+\delta_{SO_4}(c_1+c_2)\right] - \\ & - \frac{0{,}00225\sqrt{I}}{(1+A\sqrt{I})^2}\left[\delta_H 2c_1+\delta_{Me}2c_2+\delta_{SO_4}(c_1+c_2)\right] + \\ & + \frac{0{,}000246\cdot 10^{-8}\cdot 2I}{a}\left[\frac{3}{4}\,\frac{1}{1+A\sqrt{I}}+\frac{1}{4}\,\frac{1}{(1+A\sqrt{I})^2}\right]\cdot \\ & \cdot\left[\delta_H 2c_1+\delta_{Me}2c_2+\delta_{SO_4}(c_1+c_2)\right]\cdot \\ & \cdot\left[\frac{\delta_H 2c_1+\delta_{Me}2c_2+\delta_{SO_4}(c_1+c_2)}{I}+\frac{2\delta_H+\delta_{SO_4}}{3}\right],\end{aligned}\right\} \qquad (41)$$

wo $I = \sum c_i z_i^2 = 6(c_1+c_2)$ ist. Die Konzentration der Säure in Mol pro Liter Lösung ist mit c_1 und die des Salzes mit c_2 bezeichnet. Für die Berechnungen wurde der A-Wert der reinen Säure genommen. Bei der Behandlung der ähnlichen Berechnung für $MeOH$—$MeCl$-Lösungen wurde gezeigt, daß der A-Wert des anwesenden Salzes vorzuziehen war. Hier ist es umgekehrt, der niedrigste A-Wert gibt die bessere Übereinstimmung. Tabelle XV gibt das Resultat und die verwendeten Konstanten für einige H_2SO_4—Na_2SO_4-Lösungen. Die Werte der Reihen mit 0,2 und 0,02 n-Säure sind den Messungen von Harned und Sturgis entnommen.

Eine bessere Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Aktivitätskoeffizienten war wohl nicht zu erwarten. Die Annahme, daß die nach den allgemeinen Gleichungen von Hückel berechneten δ-Werte der einfachen

Tabelle XV. Die theoretische Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Schwefelsäure in Natriumsulfatlösungen.

0,1 n-Reihe			0,2 n-Reihe			0,1 n-Reihe		
n	γ beob.	γ ber.	n	γ beob.	γ ber.	n	γ beob.	γ ber.
0,050	0,426	0,465	0,20	0,298	0,301	0,10	0,382	0,390
0,100	0,382	0,425	0,40	0,240	0,252	0,20	0,310	0,334
0,200	0,310	0,373	0,60	0,204	0,220	0,50	0,220	0,248
0,500	0,220	0,295						
1,00	0,156	0,245		0,01 n-Reihe			0,02 n-Reihe	
2,00	0,111	0,209	0,10	0,469	0,466	0,05	(0,504)	0,560
3,00	0,090	0,199	0,20	0,353	0,371	0,10	0,458	0,469
4,00	0,079	0,197	0,40	0,256	0,281	0,20	0,321	0,377
			0,60	0,210	0,243	0,50	0,217	0,264
$A = 0{,}40$ $\delta_{Me} = 7{,}8$					$A = 0{,}40$	$\delta_{Na} = 3{,}1$		
$\delta_{SO_4} = -19{,}7$ $\delta_H = 20{,}3$					$\delta_{SO_4} = -13{,}2$	$\delta_H = 10{,}2$		

Tabelle XVI. Die Aktivitätskoeffizienten von KOH in K_2SO_4- und $NaOH$ in Na_2SO_4-Lösungen.

Kette: $H_2|MeOH\,(m_1),\ Me_2SO_4\,(m_2)|Me_xHg|MeOH\,(m_1)|H_2$.

	0,01 *n*-Reihe				0,1 *n*-Reihe		
n	*E*	E_{H_2O}	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	*E*	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
	A. KOH in K_2SO_4-Lösungen.			$B_S = 0{,}0070$			
0	0		0,904	0,904	0	0,783	0,783
0,0078	0,0132	—	0,877	0,867	0,0017	0,778	0,779
0,0156	0,0216	—	0,861	0,840	0,0025	0,764	0,768
0,0312	0,0315	—	0,823	0,808	0,0051	0,753	0,754
0,0625	0,0429	—	0,779	0,764	0,0093	0,735	0,732
0,125	0,0559	—	0,730	0,714	0,0152	0,701	0,699
0,250	0,0696	0,00002	0,687	0,661	0,0245	0,673	0,659
0,500	0,0815	0,00006	0,617	0,610	0,0348	0,627	0,616
1,00	0,0942	0,00022	0,561	0,566	0,0463	0,578	0,576
1,25	0,0987	0,00031	0,549	0,555	0,0505	0,565	0,565
	B. $NaOH$ in Na_2SO_4-Lösungen.			$B_S = 0{,}0076$			
0	0	—	0,901	0,901	0	0,767	0,767
0,0625	0,0417	—	0,757	0,757	0,0085	0,713	0,716
0,125	0,0538	—	0,699	0,701	0,0145	0,680	0,680
0,250	0,0671	0,00002	0,651	0,645	0,0235	0,650	0,635
0,500	0,0789	0,00007	0,585	0,586	0,0335	0,602	0,578
1,00	0,0918	0,00024	0,534	0,533	0,0444	0,547	0,543
2,00	0,1053	0,00066	0,488	0,502	0,0573	0,505	0,509
3,00	0,1155	0,00119	0,475	0,490	0,0663	0,491	0,498
4,00	0,1252	0,00176	0,489	0,487	0,0745	0,495	0,495
5,00	0,1306	0,00235	0,490	—	0,0814	0,501	—

Ionen Konstanten sind, gibt viel größere Abweichungen als wenn vorausgesetzt wird, daß sie durch andere Ionen verändert werden können. Durch geeignete Verschiebung der δ-Werte bei konstantem δ der reinen Salze und der Säure wäre es dann möglich eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung zu erhalten.

IX. Die Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde in Alkalisulfatlösungen.

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$H_2|MeOH\,(m_1),\ Me_2SO_4\,(m_2)|Me_xHg|MeOH\,(m_1)|H_2$$

sind durch Gleichung (25) gegeben. Die Wasserkorrektion wird wie vorher gezeigt nach (28) ausgeführt. Eine Zusammenfassung der Messungen gibt Tabelle XVI. Die Bezugswerte für die Alkalihydroxyde in 0,01 und 0,1 n Lösungen wurden nach Gleichung (7) mit den Konstanten in Tabelle VI berechnet. Die berechneten Werte der Aktivitätskoeffizienten wurden nach folgender Gleichung erhalten:

$$\log\gamma = -\frac{0{,}354\sqrt{2\,(c_1+3c_2)}}{1+A\sqrt{2\,(c_1+3c_2)}} + B\,2c_1 + \left| \begin{array}{l} + B_S\,6\,c_2 - {}^1/_2\,[\log(1+0{,}036\,m_{OH}) + \\ + \log(1+0{,}036\,m_{Me})], \end{array} \right. \quad (42)$$

wo c_1 und c_2 die Konzentrationen des Alkalihydroxydes und des Salzes in Mol pro Liter Lösung bezeichnen. B ist der B-Wert des Hydroxydes in reiner Lösung und B_S eine Konstante die durch Gleichsetzung berechneter und beobachteter Aktivitätskoeffizienten für eine Lösung hoher Salzkonzentration erhalten wurde. Die Salzkonzentration n aller Lösungen ist in Gewichtsnormalität gegeben.

Die Gleichungen (22), (23) und (24) geben die allgemeinen Gleichungen für die theoretische Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde in Alkalisulfatlösungen, wenn wir δ_H gegen δ_{OH}, δ_{Cl} gegen $\delta_{Me}{}^+$ und $\delta_{Me}{}^{++}$ gegen δ_{SO_4} austauschen. Für die Berechnung haben wir folgende Konstanten verwendet:

A. K_2SO_4-Lösungen		B. Na_2SO_4-Lösungen		C. Li_2SO_4-Lösungen	
A	0,777	A	0,66	A	0,50
δ_{SO_4}	−13,2	δ_{SO_4}	−13,2	δ_{SO_4}	−13,2
δ_K	1,6	δ_{Na}	3,9	δ_{Li}	9,9
δ_{OH}	8,0	δ_{OH}	2,5	δ_{OH}	−7,7

Die Halbierung aller verwendeten $\delta_{M'}$- und $\delta_{M''}$-Werte wurde vorgenommen, weil sich dadurch für die berechneten Aktivitätskoeffizienten eine bessere Übereinstimmung mit der Beobachtung gab. Das abwechselnde Auftreten positiver und negativer Größen reduziert die Werte von $\log f^*$ in Gleichung (24) auf geringe Beträge, und der Aktivitätskoeffizient wird größtenteils durch $\log f^0$ bestimmt. Die Zusammenfassung einiger Berechnungen für $KOH—K_2SO_4$- und $NaOH—Na_2SO_4$-Lösungen gibt Tabelle XVII. Es hat sich als sehr schwierig gezeigt, genaue Kettenmessungen für $LiOH—Li_2SO_4$-Lösungen zu erhalten, und ein Vergleich mit der Beobachtung ist darum noch nicht möglich für die in Tabelle XVIII gegebenen Berechnungen für diese Lösungen. Eine Verwendung der E-Werte in der letzten Tabelle werden wir später besprechen.

Tabelle XVII. Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Aktivitätskoeffizienten von KOH in K_2SO_4- und $NaOH$ in Na_2SO_4-Lösungen.

A. KOH in K_2SO_4-Lösungen. 0,1 n Reihe			B. $NaOH$ in Na_2SO_4-Lösungen. 0,01 n-Reihe		
n	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$	n	$\gamma_{beob.}$	$\gamma_{ber.}$
0,0312	0,753	0,745	0,125	0,699	0,702
0,0625	0,735	0,725	0,250	0,651	0,645
0,125	0,701	0,709	0,500	0,585	0,590
0,250	0,673	0,657	1,00	0,534	0,544
0,500	0,627	0,613	2,00	0,488	0,494
1,00	0,578	0,570	3,00	0,475	0,480
1,25	0,565	0,564	4,00	0,489	0,470

Tabelle XVIII. Die berechneten Aktivitätskoeffizienten von $LiOH$ in Li_2SO_4-Lösungen.

0,01 n-Reihe			0,1 n-Reihe		
n	$E_{ber.}$	E_{H_2O}	$\gamma_{ber.}$	$E_{ber.}$	$\gamma_{ber.}$
0,100	0,0490	—	0,704	0,0114	0,660
0,250	0,0646	0,00002	0,619	0,0207	0,597
0,500	0,0762	0,00007	0,553	0,0296	0,542
1,00	0,0879	0,00026	0,492	0,0397	0,486
2,00	0,1001	0,00074	0,439	0,0512	0,435
3,00	0,1079	0,00133	0,413	0,0587	0,410
4,00	0,1139	0,00200	0,396	0,0647	0,395

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Aktivitätskoeffizienten in Tabelle XVII muß als gut betrachtet werden. Die Auswahl der Konstanten war aber den Verhältnissen angepaßt. Die Berechnungen geben darum keine einwandfreie Prüfung der verwendeten Gleichungen. Die Verwendung der $\delta_{M'}$-Werte in Tabelle III gibt ziemlich große Abweichungen.

Wir sind am Ende unserer Übersicht der ausgeführten Messungen an Ketten ohne Überführung angelangt. Eine allgemeine Übersicht des Verlaufes der Aktivitätskoeffizienten einer starken Säure oder Base in einer Säure-Salz- oder Hydroxyd-Salzlösung gibt Fig. 11, wo die Messungen der 0,1 n-Reihen graphisch dargestellt

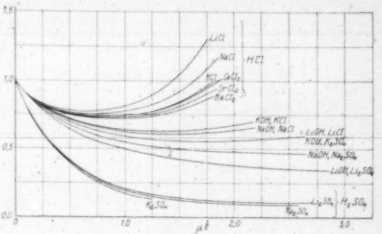


Fig. 11. Graphische Übersicht der Messungen mit gemischten Lösungen.

sind. Die Aktivitätskoeffizienten sind als Funktionen der Ionenstärke gegeben. Bei gleich großen Konzentrationen ist der Aktivitätskoeffizient von HCl am größten in derjenigen Lösung, wo die Aktivität des Salzes am größten ist. Genau das Umgekehrte finden wir aber für Lösungen der Alkalihydroxyde in den entsprechenden Alkalichlorid- oder Sulfatlösungen.

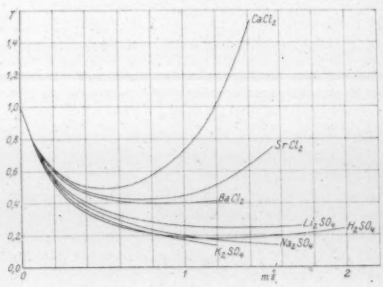


Fig. 12. Aktivitätskoeffizienten der Erdalkalichloride, Alkalisulfate und Schwefelsäure (Kurven $\gamma \uparrow \rightarrow \sqrt{m}$).

Die Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde sind immer am größten in derjenigen Lösung, wo das anwesende Salz den niedrigsten Aktivitätskoeffizienten besitzt.

Fig. 12 gibt eine graphische Darstellung der Aktivitätskoeffizienten der Erdalkalichloride, Alkalisulfate und Schwefelsäure in reinen Lösungen. Bei mäßigen Konzentrationen ist der Aktivitätskoeffizient von H_2SO_4 niedriger als derjenige der drei Alkalisulfate, um aber bei höheren Konzentrationen sehr stark anzuwachsen.

Die Kurve der Säure schneidet darum die Kurven für H_2SO_4 und Na_2SO_4. Für zwei sehr ähnlich gebaute Elektrolyte haben wir bisher keinen anderen ähnlichen Fall gefunden.

Dritter Teil. Aktivitätskoeffizient und Ionenprodukt des Wassers in Alkalichlorid- und Alkalisulfatlösungen.

X. Alkalichloridlösungen.

Eine Methode zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten und Ionenproduktes des Wassers in Alkalichloridlösungen mit Hilfe von geeigneten Kettenmessungen ist von Harned[1]) ausgearbeitet worden. Die Methode benutzt nur Messungen von Ketten ohne Überführung und so werden alle Flüssigkeitspotentialdifferenzen vermieden. Sie gibt eine ausgezeichnete Möglichkeit, die Genauigkeit der Messungen und die Umkehrbarkeit der verwendeten Elektroden zu prüfen.

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$Hg|HgCl|HCl(m_1),$$
$$MeCl(m_2)|H_2|HCl(m_1)|HgCl|Hg$$

sind in bezug auf die Aktivität der H- und Cl-Ionen gegeben durch die Gleichung:

$$E_1 = 0{,}05915 \log \frac{\gamma_{H(S)}\gamma_{Cl(S)} \cdot (m_1 + m_2)m_1}{\gamma_{H(m_1)}\gamma_{Cl(m_1)} \cdot m_1^2}, \tag{43}$$

wo der Index „s" die Salz-Säurelösung bezeichnet. Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$H_2|MeOH(m_1),$$
$$MeCl(m_2)|Me_xHg|MeOH(m_1)|H_2$$

sind in bezug auf die Aktivität der Metall- und Hydroxylionen gegeben durch:

$$E_2 = 0{,}05915 \log \frac{\gamma_{Me(S)}\gamma_{OH(S)}(m_1 + m_2)m_1 a_{H_2O(m_1)}}{\gamma_{Me(m_1)}\gamma_{OH(m_1)} m_1^2 \cdot a_{H_2O(S)}}. \tag{44}$$

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$Ag|AgCl|MeCl(m_1 + m_2)|Me_xHg|MeCl(m_1)|AgCl|Ag$$

sind in bezug auf die Aktivität der Metall- und Chlorionen gegeben durch:

$$E_3 = 0{,}05915 \log \frac{\gamma_{Me(m_1+m_2)}\gamma_{Cl(m_1+m_2)}(m_1 + m_2)^2}{\gamma_{Me(m_1)} \cdot \gamma_{Cl(m_1)} \cdot m_1^2}. \tag{45}$$

Addition der beiden ersten Gleichungen und Subtraktion der dritten gibt:

$$E_4 = E_1 + E_2 - E_3 = 0{,}05915 \log \frac{\gamma_{H(S)}\gamma_{OH(S)}a_{H_2O(m_1)}}{\gamma_{H(m_1)}\gamma_{OH(m_1)}a_{H_2O(S)}} = 0{,}05915 \log \frac{K\gamma_{(S)}}{K\gamma_{(m_1)}}. \tag{46}$$

Kennen wir die Größe von $K\gamma_{(m_1)}$ bei der Bezugskonzentration m_1, so können wir die Werte von $K\gamma_{(S)}$ in den Salzlösungen berechnen. Bei der Ableitung der Gleichung (46) wurde angenommen, daß der Aktivitätskoeffizient von Me^+ in einer $MeCl$-Lösung mit der Konzentration $(m_1 + m_2)$ denselben Wert in einer Lösung von $m_2MeCl + m_1MeOH$ besitzt und daß das Entsprechende für Chlorionen in Salz- und Salz-Säurelösungen gilt. Eine Prüfung dieser Annahmen wird erhalten durch Verwertung der Messungen für zwei Lösungsreihen mit zwei verschiedenen Werten für m_1. Eine geeignete Verschiebung muß die Kurven für die beiden Wertereihen von E_4 in ihrem ganzen Verlauf zur gegenseitigen Deckung bringen. Harned und Harned und Swindells haben diese Prüfung für die Bezugskonzentrationen 0,01 und 0,1 n ausgeführt. Bei Salzkonzentrationen nicht höher als 1 M wurde eine sehr schöne Übereinstimmung gefunden. Bei größeren Konzentrationen waren die Abweichungen immer sehr gering.

Die Werte von $K\gamma_{(S)}$ bei den Bezugskonzentrationen 0,01 und 0,1 n können wir annäherungsweise berechnen mit Hilfe der Theorie von Debye und Hückel. Wie für einwertige Elektrolyte können wir setzen:

$$\log \gamma_{H_2O} = \log \sqrt{\gamma_H \gamma_{OH}} = -\frac{0{,}354\sqrt{2m_1}}{1 + A\sqrt{2m_1}}, \tag{47}$$

wo m_1 die Gesamtkonzentration bezeichnet. Wird A ein Wert gegeben, der gleich den Werten ist, die wir für starke einwertige Elektrolyte gefunden haben, so erhalten wir für $A = 0{,}79$ und $m_1 = 0{,}01$:

$$\gamma_{H_2O(0{,}01)} = 0{,}901 \quad \text{und} \quad K\gamma_{(0{,}01)} = 0{,}812.$$

Die Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzen-

1) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 930, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **117**, 1, 1925; Harned u. Swindells, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 126, 1926.

Tabelle XIX. Relative Gleichgewichtskonstante $K\gamma_{(S)}$, Aktivitätskoeffizient $\gamma_{(S)}$ und Ionenkonzentration m_ω des Wassers als Elektrolyt in Alkalichloridlösungen.

m_2	*KCl*-Lösung			*NaCl*-Lösung			*LiCl*-Lösung		
	$K\gamma_{(S)}$	$\gamma_{(S)}$	$m_\omega 10^2$	$K\gamma_{(S)}$	$\gamma_{(S)}$	$m_\omega 10^2$	$K\gamma_{(S)}$	$\gamma_{(S)}$	$m_\omega 10^2$
0,01	0,812	0,901	1,112	0,812	0,901	1,112	0,812	0,901	1,112
0,02	0,712	0,844	1,188	0,705	0,840	1,193	0,719	0,848	1,182
0,03	0,666	0,815	1,229	0,658	0,811	1,234	0,666	0,816	1,228
0,05	0,618	0,786	1,275	0,611	0,781	1,282	0,606	0,778	1,288
0,10	0,572	0,755	1,325	0,559	0,745	1,335	0,520	0,720	1,390
0,20	0,542	0,734	1,364	0,531	0,720	1,375	0,454	0,672	1,497
0,30	0,523	0,720	1,385	0,517	0,715	1,395	0,433	0,654	1,524
0,50	0,510	0,714	1,393	0,510	0,708	1,405	0,393	0,622	1,599
0,75	0,538	0,725	1,369	0,515	0,709	1,395	0,372	0,602	1,643
1,00	0,572	0,745	1,329	0,538	0,722	1,365	0,374	0,600	1,638[2]
2,00	0,774	0,843	1,188[1]	0,711	0,807	1,140[1]	0,387	0,589	1,632[2]
3,00	1,024	0,962	1,027[1]	0,954	0,917	0,992[1]	0,395	0,585	1,594[2]

trationen m_ω des Wassers können wir dann nach folgender Gleichung berechnen:

$$K_\omega = \frac{a_H \cdot a_{OH}}{a_{H_2O}} = \frac{\gamma_H \gamma_{OH} \cdot m_H \cdot m_{OH}}{a_{H_2O}} = \left| \begin{array}{l} \\ = K\gamma \cdot m_\omega^2, \end{array} \right. \quad (48)$$

wo K_ω die Gleichgewichtskonstante des Wassers bei 25° C, $K_\omega = 1{,}005 \cdot 10^{-14}$ ist[3]). Eine Zusammenfassung der Berechnungen von $K\gamma_{(S)}$, $\gamma_{(S)}$ und m_ω für Lösungen von *KCl*, *NaCl* und *LiCl* gibt Tabelle XIX.

XI. Aktivitätskoeffizient und Ionenprodukt des Wassers in Alkalisulfatlösungen[4]).

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$H_2/MeOH(n_1),$$
$$Me_2SO_4(n_2)/Me_xHg/MeOH(n_1)/H_2$$

sind in bezug auf die Aktivität der *Me*- und *OH*-Ionen gegeben durch:

$$E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Me(S)} \gamma_{OH(S)} n_1 (n_1 + n_2) a_{H_2O(u_1)}}{\gamma_{Me(n_1)} \gamma_{OH(n_1)} n_1^2 \cdot a_{H_2O(S)}}, \quad (49)$$

wo die Konzentrationen n_1 und n_2 in Normalität gegeben sind. Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4(n_1),$$
$$Me_2SO_4(n_2)/H_2/H_2SO_4(n_1)/Hg_2SO_4/Hg$$

sind in bezug auf die Aktivität der *H*- und SO_4-Ionen gegeben durch:

$$E_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma^2_{H(S)} \gamma_{SO_4(S)} \cdot n_1^2 \cdot {}^1/_2 (n_1 + n_2)}{\gamma^2_{H(n_1)} \gamma_{SO_4(n_1)} \cdot n_1^2 \cdot {}^1/_2 \cdot n_1}. \quad (50)$$

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$Hg/Hg_2SO_4/Me_2SO_4(n_1 + n_2)/Me_xHg/Me_2SO_4(n_1)/Hg_2SO_4/Hg$$

sind in bezug auf die Aktivität der *Me*- und SO_4-Ionen gegeben durch:

$$E_3 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma^2_{Me(n_1+n_2)} \gamma_{SO_4(n_1+n_2)} \cdot {}^1/_2 (n_1 + n_2)^3}{\gamma^2_{Me(n_1)} \gamma_{SO_4(n_1)} \cdot {}^1/_2 \cdot n_1^3}. \quad (51)$$

Addition von (49) und (50) und Subtraktion von (51) gibt wie für Alkalichloridlösungen Gleichung (46). Wir haben auch hier die in dem Falle der Alkalichloridlösungen gemachten Annahmen verwendet. Die Aktivitäten der Sulfat- und Metallionen sollten in einer Säure-Salz- bzw. Hydroxyd-Salzlösung dieselben Werte wie in einer reinen Salzlösung haben. Die erste dieser Annahmen können wir als nahe gültig betrachten. Für die zweite haben wir eine Korrektion einzuführen:

$$\triangle E = 0{,}059 \left[\log \frac{\gamma^{\mathrm{I}}_{Me} (n_1 + n_2)}{\gamma^{\mathrm{II}}_{Me} \cdot u_1} - \log \frac{\gamma^{\mathrm{III}}_{Me} (n_1 + n_2)}{\gamma^{\mathrm{IV}}_{Me} \cdot n_1} \right], \quad (52)$$

1) Neu berechnet nach Messungen, die in dieser Arbeit gegeben sind. — 2) Etwas unsichere Werte. — 3) Lewis u. Randall, Thermodynamics, S. 434. — 4) Vgl. Åkerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, Mai-Heft, 1926.

wo γ_{Me}^{I} und γ_{Me}^{II} die Aktivitätskoeffizienten der Metallionen in reinen Alkalisulfatlösungen bei den Konzentrationen $(n_1 + n_2)$ bzw. n_1 bezeichnet. γ_{Me}^{III} und γ_{Me}^{IV} sind die Aktivitätskoeffizienten dieser Ionen in Hydroxyd-Salz- und reiner Hydroxydlösung bei den Konzentrationen $(n_1 + n_2)$ bzw. n_1. Das Grenzgesetz in der Theorie von Debye und Hückel gibt dann:

$$\triangle E = 0{,}059 \cdot 0{,}354\,[-\sqrt{3n_1} + \sqrt{3(n_1 + n_2)} + \sqrt{2n_1} - \sqrt{2n_1 + 3n_2}]. \tag{53}$$

Wie vorher sind alle Konzentrationen in Normalität gegeben. Diese Korrektion ist ziemlich klein und die A- und B-Werte mögen darum vernachlässigt werden. Die Vergleichswerte von $K\gamma_{(S)}$ bei den zwei verwendeten Bezugskonzentrationen, 0,01 und 0,1 n können wir entweder in ähnlicher Weise wie bei den Alkalichloridlösungen oder, vielleicht etwas genauer, aus den individuellen Einzelwerten von γ_H und γ_{OH} bei diesen Konzentrationen berechnen. Für die erste Methode haben wir folgende Gleichung zu verwenden:

$$\log \gamma_{H_2O} = -\frac{0{,}354\sqrt{6c}}{1 + A\sqrt{6c}}, \tag{54}$$

wo c die Gesamtkonzentration des Salzes in Mol pro Liter Lösung ist. Bei der Verwendung der zweiten Methode erhalten wir für die Berechnung der Einzelwerte von γ_H und γ_{OH} in reinen Säure- bzw. Hydroxydlösungen folgende Gleichungen:

$$\log \gamma_H = -\frac{0{,}354\sqrt{6c}}{1 + A\sqrt{6c}} + \frac{0{,}0194 \cdot 10^{-8}}{a(1 + A\sqrt{6c})}(\delta_H 8c + \delta_{SO_4} c) - \frac{0{,}00225\sqrt{6c}(\delta_H 2c + \delta_{SO_4} c)}{(1 + A\sqrt{6c})^2} - \log(1 + 0{,}036 m_H) \tag{55}$$

$$\log \gamma_{OH} = -\frac{0{,}354\sqrt{2c}}{1 + A\sqrt{2c}} + \frac{0{,}0194 \cdot 10^{-8}}{a(1 + A\sqrt{2c})}(\delta_{OH} 3c + \delta_{Me} c) - \frac{0{,}00225\sqrt{2c}(\delta_{OH} c + \delta_{Me} c)}{(1 + A\sqrt{2c})^2} - \log(1 + 0{,}036 m_{OH}) \tag{56}$$

Da die Annäherungsabstände der verschiedenen Ionen nicht einzeln bestimmt werden können, wurden für die Berechnung immer die A-Werte der Elektrolyte in reinen Lösungen benutzt. Eine Zusammenfassung gibt Tabelle XX.

Die Werte von E_2 und E_3 für die 0,01 n-Reihen wurden bestimmt mit Hilfe von Bezugswerten, die nach den allgemeinen Gleichungen von Hückel berechnet waren. Die verwendeten Konstanten gibt Tabelle XII. Die Werte von E_1, E_2 und E_3 sind den Tabellen XVI, XIII bzw. X entnommen. Die Werte von E_1 für $LiOH - Li_2SO_4$-Lösungen gibt Tabelle XVIII. Eine Zusammenfassung der Berechnungen von $K\gamma_{(S)}$ und $\gamma_{(S)}$ in Alkalisulfatlösungen ist in Tabelle XXI zu finden.

Tabelle XX. Die Einzelwerte von $\gamma_{H(n_1)}$, $\gamma_{OH(n_1)}$ und die Bezugswerte von $K\gamma_{(S)}$ und $\gamma_{(S)}$ für Alkalisulfatlösungen.

	H_2SO_4 $A = 0{,}40$	KOH $A = 0{,}78$	$NaOH$ $A = 0{,}66$	$LiOH$ $A = 0{,}50$
Debye-Hückel-Konstanten	δ_H 10,2 δ_{SO_4} −13,2	δ_{Me} 3,2 δ_{OH} 16,1	δ_{Me} 7,8 δ_{OH} 5,1	δ_{Me} 10,8 δ_{OH} −15,4

	γ_H	γ_{OH}	γ_{OH}	γ_{OH}
0,01 n-Reihe	0,883	0,905	0,902	0,893
0,10 n-Reihe	0,708	0,798	0,772	0,707

$K\gamma_{(n_1)}$ und $\gamma_{H_2O(n_1)}$	K_2SO_4-Lösung		Na_2SO_4-Lösung		Li_2SO_4-Lösung	
	$K\gamma_{(n_1)}$	$\gamma_{H_2O(n_1)}$	$K\gamma_{(n_1)}$	$\gamma_{H_2O(n_1)}$	$K\gamma_{(n_1)}$	$\gamma_{H_2O(n_1)}$
0,01 n-Reihe	0,799	0,894	0,796	0,892	0,789	0,888
0,10 n-Reihe	0,565	0,752	0,546	0,739	0,501	0,707

Tabelle XXI. Relative Gleichgewichtskonstante $K\gamma_{(S)}$ und Aktivitätskoeffizient $\gamma_{(S)}$ des Wassers als Elektrolyt in Alkalisulfatlösungen.

m_2	E_1	E_2	E_3	ΔE	$E_1 + \Delta E$	$K\gamma_{(S)}$	$\gamma_{(S)}$
			A. Kaliumsulfatlösungen. I. 0,01 *n*-Reihe.				
0	0	0	0	0	0	0.799	0,894
0,10	0,0535	0,0103	0,0745	— 0,0005	— 0,0112	0,517	0,719
0,25	0,0696	0,0248	0,0971	— 0,0006	— 0,0253	0,323	0,568
0,50	0,0815	0,0007	0,1144	— 0,0006	— 0,0328	0,223	0,473
0,75	0,0887	— 0,0043	0,1243	— 0,0007	— 0,0411	0,161	0,402
1,00	0,0942	— 0,0072	0,1322	— 0,0007	— 0,0459	0,134	0,367
1,25	0,0987	0,0100	0,1377	— 0,0007	— 0,0497	0,115	0,342
			A. Kaliumsulfatlösungen. II. 0,10 *n*-Reihe.				
0	0	0	0	0	0	0,565	0,752
0,10	0,0134	— 0,0017	0,0183	— 0,0007	— 0,0073	0,425	0,653
0,25	0,0245	— 0,0052	0,0330	— 0,0010	— 0,0147	0,319	0,565
0,50	0,0348	— 0,0113	0,0470	— 0,0013	— 0,0248	0,215	0,465
0,75	0,0412	— 0,0151	0,0558	— 0,0014	— 0,0311	0,168	0,411
1,00	0,0463	— 0,0181	0,0616	— 0,0015	— 0,0349	0,145	0,385
1,25	0,0506	— 0,0209	0,0668	— 0,0015	— 0,0386	0,126	0,357
			B. Natriumsulfatlösungen. I. 0,01 *n*-Reihe.				
0	0	0	0	0	0	0,796	0,892
0,10	0,0507	0,0111	0,0748	— 0,0005	— 0,0135	0,471	0,686
0,25	0,0671	0,0065	0,0989	— 0,0006	— 0,0259	0,291	0,539
0,50	0,0789	0,0017	0,1181	— 0,0006	— 0,0381	0,181	0,426
1,00	0,0918	— 0,0020	0,1359	— 0,0007	— 0,0468	0,129	0,360
2,00	0,1053	— 0,0070	0,1533	— 0,0007	— 0,0557	0,091	0,306
3,00	0,1155	— 0,0103	0,1632	— 0,0007	— 0,0587	0,081	0,292
4,00	0,1233	— 0,0113	0,1683	— 0,0007	— 0,0570	0,087	0,305
			B. Natriumsulfatlösungen. II. 0,10 *n*-Reihe.				
0	0	0	0	0	0	0,546	0,739
0,10	0,0125	— 0,0006	0,0196	— 0,0007	— 0,0085	0,302	0,626
0,25	0,0235	— 0,0042	0,0354	— 0,0010	— 0,0171	0,281	0,530
0,50	0,0335	— 0,0077	0,0502	— 0,0013	— 0,0257	0,201	0,449
1,00	0,0444	— 0,0121	0,0664	— 0,0015	— 0,0360	0,131	0,364
2,00	0,0573	— 0,0180	0,0823	— 0,0017	— 0,0447	0,096	0,314
3,00	0,0663	— 0,0208	0,0917	— 0,0018	— 0,0480	0,084	0,297
4,00	0,0745	— 0,0224	0,0966	— 0,0019	— 0,0464	0,090	0,310
			C. Lithiumsulfatlösungen. I. 0,01 *n*-Reihe.				
0	0	0	0	0	0	0,789	0,888
0,10	0,0490	0,0116	0,0752	— 0,0005	— 0,0151	0,438	0,662
0,25	0,0646	0,0050	0,1013	— 0,0006	— 0,0293	0,252	0,502
0,50	0,0762	0,0056	0,1214	— 0,0006	— 0,0402	0,165	0,407
1,00	0,0879	0,0020	0,1414	— 0,0007	— 0,0522	0,103	0,323
2,00	0,1001	0,0005	0,1618	— 0,0007	— 0,0619	0,071	0,270
3,00	0,1079	0,0016	0,1768	— 0,0007	— 0,0680	0,056	0,243
4,00	0,1139	0,0037	0,1869	— 0,0007	— 0,0700	0,052	0,237
			C. Lithiumsulfatlösungen. II. 0,10 *n*-Reihe.				
0	0	0	0	0	0	0,501	0,707
0,10	0,0114	— 0,0006	0,0208	— 0,0007	— 0,0107	0,330	0,575
0,25	0,0207	— 0,0029	0,0375	— 0,0010	— 0,0207	0,223	0,473
0,50	0,0296	— 0,0059	0,0535	— 0,0013	— 0,0311	0,140	0,387
1,00	0,0397	— 0,0093	0,0714	— 0,0015	— 0,0425	0,096	0,311
2,00	0,0512	— 0,0109	0,0906	— 0,0017	— 0,0520	0,066	0,261
3,00	0,0587	— 0,0104	0,1052	— 0,0018	— 0,0587	0,051	0,231
4,00	0,0647	— 0,0085	0,1151	— 0,0019	— 0,0608	0,047	0,225

Bei dieser Berechnung von $K\gamma_{(S)}$ in Alkalisulfatlösungen haben wir eine große Reihe von möglichen Fehlern, die das Resultat beeinflussen können. Fehler von der Größenordnung 1 bis 2 Millivolt sind zu erwarten, teils für die Bezugswerte von E_2 und E_3 für die 0,01 *n*-Reihen und teils für die Bezugswerte von $K\gamma_{(S)}$ in beiden Reihen. Eine graphische Untersuchung hat gezeigt, daß für K_2SO_4 und Na_2SO_4-Lösungen die Kurven der zwei Wertereihen für

$K\gamma_{(S)}$ sehr genau parallel verlaufen mit einem durchschnittlichen Abstand etwa 1,6 Millivolt. Eine bessere Übereinstimmung ist wohl kaum zu erwarten in Anbetracht der großen Schwierigkeiten, welchen die Beurteilung der Unsicherheit der Elektrodenpotentiale in verdünnten Lösungen

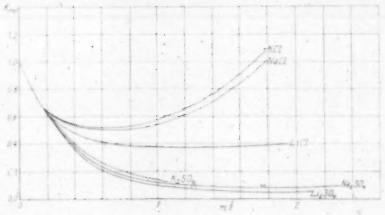


Fig. 13. Relative Gleichgewichtskonstante $K\gamma_{(S)}$ des Wassers in Alkalichlorid- und Alkalisulfatlösungen (Kurven $K\gamma_{(S)} \uparrow\!\rightarrow \sqrt{m}$).

einerseits und der Unsicherheit der Theorie andererseits begegnet. Die Werte von E_4 zeigen graphisch einen durchschnittlichen Fehler von etwa $+$ 0,5 Millivolt; da aber jeder Wert aus drei unabhängigen Messungen abgeleitet ist, so müssen die einzelnen Messungen eine hohe Genauigkeit besitzen. Die für Lithiumsulfatlösungen berechneten Werte von $K\gamma_{(S)}$ zeigen

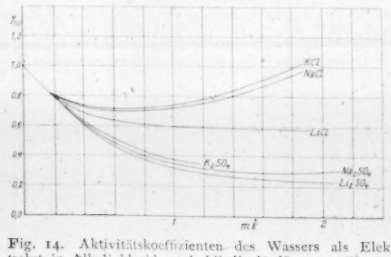


Fig. 14. Aktivitätskoeffizienten des Wassers als Elektrolyt in Alkalichlorid- und Alkalisulfatlösungen (Kurven $\gamma_S \uparrow\!\rightarrow \sqrt{m}$).

bei höheren Konzentrationen geringe Differenzen zwischen den für die beiden Reihen erhaltenen Resultaten. Bei niederen Salzkonzentrationen sind systematische Abweichungen kaum bemerkbar.

Eine graphische Behandlung der Werte von $K\gamma_{(S)}$ in Alkalichlorid- und Sulfatlösungen gibt Fig. 13, während Fig. 14 die entsprechenden Werte von γ_S gibt. Der Verlauf der Kurven für γ_S und der für den Aktivitätskoeffizienten des anwesenden Salzes sind im allgemeinen einander sehr ähnlich. Wie bei den Alkalihydroxyden ist der Aktivitätskoeffizient des Wassers als Elektrolyt in Lösungen von Salzen derselben Art am größten in derjenigen Lösung, wo das anwesende Salz die niedrigste Aktivität besitzt.

Es wurde schon von Arrhenius[1]) gezeigt, daß in Lösungen schwacher Elektrolyte, deren Dissoziation durch Zusatz von Neutralsalzen, die selbst starke Elektrolyte sind, erhöht wird. Diese Folgerung hat sich für das Wasser selbst in einer sehr schönen Weise bestätigt. In Lösungen der Alkalichloride nimmt die Dissoziation des Wassers erst stark zu, geht aber bei etwa 0,5 M durch ein Maximum und fällt dann langsam ab. Für Alkalisulfatlösungen haben wir auch ähnliche Verhältnisse gefunden. Es scheint aber, als ob hier einige Komplikationen verborgen sind, und eine Berechnung der Werte von m_m ist darum unterlassen.

Vierter Teil. Die individuellen Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen.

Ehe wir weiter gehen, wollen wir als Einleitung zu diesem Abschnitt eine kurze Übersicht einiger der bisher gefundenen Tatsachen geben. Die Berechnung der Messungen an Ketten mit Salz- und Salz-Säureketten mit Alkali- und Erdalkalichloridlösungen nach den allgemeinen Gleichungen von Hückel ergab keine größeren Schwierigkeiten für die Zulässigkeit der gemachten Annahmen seiner Theorie. Die berechneten δ-Werte einiger Ionen waren viel zu hoch, aber es wäre darum nicht notwendig, die Annahme der Individualität dieser Werte aufzugeben, weil es noch möglich war, daß andere unbekannte Faktoren die Resultate beeinflußt hätten und sich daher ein falsches Bild der Größe dieser Werte ergab. Die Berechnung des δ-Wertes des Hydroxylions in Alkalihydroxydlösungen gab mit den $\delta_{M'}$-Werten der Alkalichloride keinen konstanten Wert. Das Hydroxylion besitzt keine höhere Symmetrie, und muß darum leicht polarisierbar sein. Durch eine Zusatzhypothese über die Veränderung der δ-Werte komplexer Ionen war es dann möglich die Unabhängigkeit dieser Werte für einfache Ionen zu retten, aber es war notwendig anzunehmen, daß die Änderung der δ-Werte komplexer Ionen enorme Beträge annehmen könnte. Dann wurde an Messungen mit Alkalisulfatlösungen gezeigt, daß tatsächlich die Annahme veränderlicher δ-Werte auch für die einfachen Ionen eine viel bessere Übereinstimmung für die theoretische

1) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 197, 1899; vgl. auch Brönsted, Journ. Chem. Soc. 119, 574, 1921 und Schreiner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 135, 333, 1924.

Berechnung und die Messung gab. Wir können uns das Sulfation als ein Gebilde hoher Symmetrie vorstellen und die Ausbildung von einem stark variablen Dipolmoment wäre darum nicht zu erwarten. Wegen der Valenzelektronen dürfte es vielleicht ein relativ stabiles Moment haben. Bei der Halbierung aller δ-Werte außer dem des Sulfations wurde besonders für die Aktivitätskoeffizienten der Alkalihydroxyde eine eigentümliche Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung erhalten. Als allgemeine Folgerung können wir aber nur sagen, daß die Annahme der δ-Werte als spezifische Konstanten der Ionen etwas unsicher sein muß. Wir wollen später auf diese Frage zurückkommen.

XII. Die Aktivitätskoeffizienten der Einzelionen der Alkalichloride.

Im Jahre 1919 wurde von Mac Innes[1]) als wahrscheinlich gezeigt, daß die Aktivität des Chlorions in HCl- und KCl-Lösungen bei gegebener Konzentration konstant war. Im folgenden Jahre wurde diese Hypothese von Harned[2]) verallgemeinert.

In Lösungen verschiedener Elektrolyte derselben Art mit einem gemeinsamen Ion ist bei derselben Konzentration und Temperatur die Aktivität dieses Ions konstant.

Wir wollen diesen Satz als die „Hypothese von den unabhängigen Aktivitätskoeffizienten der Ionen nennen“[3]). Für Lösungen der Alkalichloride sollte also folgendes Postulat sich den wahren Verhältnissen nähern: Die relative partielle freie Energie der Ionen von KCl, $NaCl$ und $LiCl$ in bezug auf eine gegebene Konzentration ist additiv. Dieser Satz wurde von Hückel[4]) geprüft und in qualitativer Übereinstimmung mit seiner Theorie gefunden. Wegen der großen Schwierigkeiten die wahren Flüssigkeitspotentiale[5]) zu berechnen oder zu messen, ist eine genaue Bestimmung der Einzelpotentiale der Ionen und damit eine genaue experimentelle Prüfung noch nicht möglich. Wir wollen darum hier ein anderes Verfahren verwenden. Wir vergleichen die Resultate, die einerseits unsere Hypothese und andererseits die allgemeinen Gleichungen von Hückel liefern. Diese Gleichungen geben für die Einzelaktivitätskoeffizienten der Chlorionen:

$$\log \gamma_{Cl} = \log f^0_{Cl} + \log f^*_{Cl} - \log (1 + 0{,}036 m_{Cl}) \tag{57}$$

$$\log f^0_{Cl} = -0{,}354 \sqrt{2 \cdot c} \cdot 2 \left[\frac{1}{2 x^0_{Cl}} - \frac{1}{x^0_{Cl}} + \frac{1}{x^{0\,3}_{Cl}} \ln (1 + x^0_{Cl}) \right] +$$

$$+ {}^3/_{32} \left[\frac{1}{x^{0\,2}_{Cl}} + \frac{1}{x^{0\,2}_{Cl}} \cdot \frac{1}{1 + x^0_{Cl}} - \frac{2}{x^{0\,3}_{Cl}} \ln (1 + x^0_{Cl}) + \frac{1}{x^{0\,2}_{Me}} + \frac{1}{x^{0\,2}_{Me}} \cdot \frac{1}{1 + x^0_{Me}} - \frac{2}{x^{0\,3}_{Me}} \ln (1 + x^0_{Me}) \right] \tag{58}$$

$$\log f^*_{Cl} = 0{,}0194\ 10^{-8} \cdot \Gamma \cdot \left[\frac{\delta_{Me} + \delta_{Cl}}{2 a_{Cl} (1 + A_{Cl} \sqrt{2c})} + \frac{\delta_{Cl}}{2 a_{Cl} (1 + A_{Cl} \sqrt{2c})} + \frac{\delta_{Cl}}{2 a_{Me} (1 + A_{Me} \sqrt{2c})} \right] -$$

$$- 0{,}00225 \cdot \Gamma^{3/2} \frac{\delta_{Me} + \delta_{Cl}}{2} \left[\frac{1}{2 (1 + A_{Cl} \sqrt{2c})^2} + \frac{1}{2 (1 + A_{Me} \sqrt{2c})^2} \right] +$$

$$+ 0{,}000246\ 10^{-8} (\delta_{Me} + \delta_{Cl}) \left[\begin{array}{l} \dfrac{\delta_{Me} + \delta_{Cl}}{a_{Cl}} \left[\dfrac{3}{4 (1 + A_{Cl} \sqrt{2c})^2} + \dfrac{1}{4 (1 + A_{Cl} \sqrt{2c})^2} \right] + \\ + \dfrac{2 \delta_{Cl}}{a_{Cl}} \left[\dfrac{3}{4 (1 + A_{Cl} \sqrt{2c})} + \dfrac{1}{4 (1 + A_{Cl} \sqrt{2c})^2} \right] + \\ + \dfrac{2 \delta_{Cl}}{a_{Me}} \left[\dfrac{3}{4 (1 + A_{Me} \sqrt{2c})} + \dfrac{1}{4 (1 + A_{Me} \sqrt{2c})^2} \right] \end{array} \right]. \tag{59}$$

In diesen Gleichungen ist $x^0 = 0{,}232 \cdot 10^{+8} \cdot a_i \sqrt{2c}$ und $A_i = 0{,}232\ 10^{+8} \cdot a_i$, wo a_i die Annäherungsabstände der Ionen und c die Konzentration in Mol pro Liter Lösung bezeichnet. Alle δ_i-Werte sind in Tabelle III gegeben. Für die Berechnung wurde angenommen, daß die a_i-Werte der K- und Cl-Ionen gleich groß seien. Eine Übersicht der verwendeten Konstanten und einige berechneten Werte für γ_{Cl} gibt Tabelle XXII.

Für den Vergleich der γ_{Cl}-Werte in Tabelle XXII mit unserer Hypothese wurde mit Mac

1) Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1086, 1919.
2) Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1808, 1920.
3) Vgl. dagegen die später erscheinende Arbeit von Lewis u. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1112, 1921.
4) Hückel, Physik. Zeitschr. **26**, 141, 1925.
5) Eine ausführliche Diskussion der Flüssigkeitspotentiale gibt Harned, Journ. Phys. Chem. **30**, 433, 1926.

Tabelle XXII. Die Aktivitätskoeffizienten der Chlorionen in Alkalichlorid- und HCl-Lösungen nach den allgemeinen Gleichungen von Hückel berechnet.

	Cl^-	K^+	Na^+	Li^+	H^+
Debye-Hückel $a_i \cdot 10^8$	3,38	3,38	3,82	3,84	3,38
Konstanten δ_i	3,2	3,2	8,6	19,8	20,6

c	$\gamma_{Cl}(KCl)$	$\gamma_{Cl}(NaCl)$	$\gamma_{Cl}(LiCl)$	$\gamma_{Cl}(HCl)$
0,50	0,654	0,665	0,695	0,700
1,00	0,607	0,629	0,686	0,698
2,00	0,578	0,613	0,747	0,775

Innes[1]) angenommen, daß γ_{Cl} und γ_K in KCl-Lösungen gleich groß sind. Die gedachten Variationen der Potentiale der Chlorelektroden sollten dann für die beiden Auffassungen in folgender Weise ausfallen:

c	ΔE in Millivolt		
	$NaCl$-Lös.	$LiCl$-Lös.	HCl-Lös.
0,50	0,4	1,5	1,8
1,00	0,9	3,1	3,7
2,00	1,5	6,5	7,5

Um diesen Vergleich etwas klarer zu machen, haben wir aus den Messungen an Ketten ohne Überführung die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$H_2/HCl(0,1)//HCl(0,1),\ MeCl(m)/H_2; E_H$$

und

$$H_2/MeOH(0,1),\ MeCl(m)//MeOH(0,1)/H_2; E_{OH}$$

einmal nach unserer Hypothese und das andere Mal nach der Theorie von Hückel berechnet. Der Doppelstrich gibt an, daß Flüssigkeitspotentiale nicht vorhanden sind. Eine graphische Darstellung dieser Berechnungen zeigt Fig. 15. Die gestrichelten Kurven sind auf Grund der Annahme unabhängiger Aktivität der Chlorionen erhalten, während die ausgezogenen Kurven der Berechnung nach Hückel entsprechen. Die Figur zeigt geringe Differenzen zwischen den zusammengehörigen Kurven für KCl- und $NaCl$-Lösungen, da aber jedenfalls die Aktivitäten der K-, Na-, und Cl-Ionen bei gegebener Konzentration nicht viel verschieden sein können, ist eine Entscheidung für oder gegen hier nicht möglich. Die theoretische E_H-Kurve für HCl-$LiCl$-Lösungen liegt nahe den E_H-Kurven für HCl-$NaCl$-Lösungen. Die Aktivitätskoeffizienten von $LiCl$ sind aber viel größer als die von $NaCl$, und es wäre darum zu erwarten, auch für die Aktivitätskoeffizienten der H-Ionen in Lösungen dieser Salze ähnliche Differenzen zu finden. Diese Analogie sollte also für unsere Hypothese sprechen. Es ist auch zu bemerken, daß die theoretische Berechnung größere Fehler haben muß, weil die für HCl—$LiCl$-Lösungen verwendeten δ-Werte viel zu hoch sind. Wäre die theoretische Kurve mit kleineren δ-Werten erhalten worden, so sollte sie näher der gestrichelten liegen. Als allgemeine Folgerung können wir darum sagen, daß die Theorie von Debye und Hückel noch nicht hinreichend sicher ist, um die relative Wahrheit unserer Hypothese zu beurteilen.

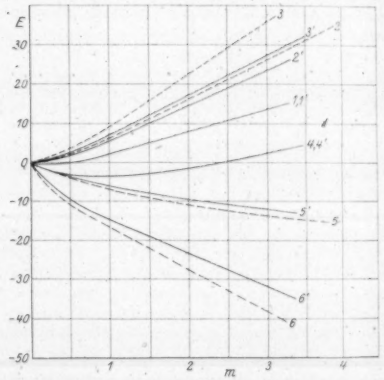


Fig. 15. Die Werte von E_H und E_{OH} einerseits gemäß den allgemeinen Gleichungen von Hückel, 1', 2', 3' usw., andererseits nach der Hypothese der unabhängigen Aktivitätskoeffizienten des gemeinsamen Ions, 1, 2, 3 usw., berechnet.

1, 1' $E_{H(KCl)}$, 2, 2' $E_{H(NaCl)}$, 3, 3' $E_{H(LiCl)}$, 4, 4' $E_{OH(KCl)}$, 5, 5' $E_{OH(NaCl)}$, 6, 6' $E_{OH(LiCl)}$.

XIII. Die Aktivitätskoeffizienten der Einzelionen der Alkalisulfate.

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$H_2/H_2SO_4(n_1),\ Me/SO_4(n_2)/\text{ges. } KCl/HgCl/Hg$$

und

$$H_2/MeOH(n_1),\ Me_2SO_4(n_2)/\text{ges. } KCl/HgCl/Hg$$

sind in bezug auf die Aktivität der H- und OH-Ionen in den reinen Säure- bzw. Hydroxydlösungen durch folgende Gleichungen gegeben:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_H(s)}{\gamma_H(n_1)} + P_H, \qquad (60a)$$

$$E_{OH} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{OH}(s)\, a_{H_2O}(n_1)}{\gamma_{OH}(n_1)\, a_{H_2O}(s)} + P_{OH}, \qquad (60b)$$

1) Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1086, 1919; **43**, 1217, 1921; vgl. auch Harned, Zeitschr. f. phys. Chem. **117**, 1, 1925.

Tabelle XXIII. Die Potentialänderungen der H, Me und Hg_2SO_4 Elektroden in Alkalisulfatlösungen.

n_2	$E_H + P_H$	$E_{OH} + P_{OH}$	E_4'	$P_H + P_{OH}$	$E_{SO_4(H)}$	$E_{Me(OH)}$	$E_{SO_4(OH)}$
			A. Kaliumsulfatlösungen. 0,10n Reihe.				
0,10	— 0,0097	— 0,0009	— 0,0073	— 0,0033	0,0065	0,0126	0,0064
0,25	— 0,0192	— 0,0014	— 0,0147	— 0,0059	0,0110	0,0231	0,0109
0,50	— 0,0294	— 0,0015	— 0,0248	— 0,0061	0,0150	0,0332	0,0151
0,75	— 0,0362	— 0,0011	— 0,0311	— 0,0062	0,0180	0,0391	0,0181
1,00	— 0,0411	— 0,0007	— 0,0349	— 0,0069	0,0195	0,0438	0,0196
1,25	— 0,0448	— 0,0002	— 0,0386	— 0,0064	0,0207	0,0476	0,0207
			B. Natriumsulfatlösungen. 0,10n Reihe.				
0,10	— 0,0086	— 0,0015	— 0,0085	— 0,0016	0,0072	0,0132	0,0071
0,25	— 0,0177	— 0,0030	— 0,0171	— 0,0036	0,0117	0,0235	0,0117
0,50	— 0,0258	— 0,0048	— 0,0257	— 0,0049	0,0157	0,0335	0,0156
1,00	— 0,0339	— 0,0064	— 0,0366	— 0,0057	0,0189	0,0450	0,0190
2,00	— 0,0301	— 0,0075	— 0,0447	— 0,0019	0,0201	0,0638	0,0202
3,00	— 0,0415	— 0,0078	— 0,0480	— 0,0013	0,0200	0,0734	0,0201
4,00	— 0,0432	— 0,0080	— 0,0464	— 0,0048	0,0184	0,0801	0,0186
			C. Lithiumsulfatlösungen. 0,10n Reihe.				
0,10	— 0,0082	— 0,0024	— 0,0107	— 0,0000	0,0076	0,0138	0,0077
0,25	— 0,0167	— 0,0056	— 0,0207	— 0,0016	0,0130	0,0255	0,0130
0,50	— 0,0243	— 0,0091	— 0,0311	— 0,0023	0,0172	0,0375	0,0173
1,00	— 0,0302	— 0,0143	— 0,0425	— 0,0020	0,0199	0,0530	0,0199
2,00	— 0,0318	— 0,0224	— 0,0520	— 0,0022	0,0198	0,0725	0,0198
3,00	— 0,0310	— 0,0284	— 0,0587	— 0,0007	0,0202	0,0867	0,0203
4,00	— 0,0290	— 0,0330	— 0,0608	— 0,0012	0,0199	0,0971	0,0199

wo der Index „s" sich auf die Säure- und Salz- oder Hydroxyd-Salzlösung bezieht als Gegensatz zu den entsprechenden reinen Säure- und Hydroxydlösungen der Konzentration n_1. Die Flüssigkeitspotentialänderungen der Säure- zu den Säure-Salzlösungen ist mit P_H und die entsprechenden Potentiale der Hydroxydlösungen mit P_{OH} bezeichnet. Addition der Gleichungen (60a) und (60b) gibt:

$$E_4' = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_H(s)\,\gamma_{OH}(s)\,a_{H_2O}(n_1)}{\gamma_H(n_1)\,\gamma_{OH}(n_1)\,a_{H_2O}(s)} + P_H + P_{OH}. \quad (61)$$

Die Einführung der Werte von E_4 in Gleichung (46) gibt:

$$E_4' - E_4 = P_H + P_{OH}. \quad (62)$$

Wir können also die Summe, aber nicht die Einzelwerte der Änderungen der Flüssigkeitspotentiale berechnen. Es gibt keine Methode für die Bestimmung der Einzelwerte, aber wir können ziemlich sicher sein, daß sie für Lösungen nahe identischer Zusammensetzung gleiches Vorzeichen und dieselbe Größenordnung haben. Da die Methode der Messung von Ketten mit Flüssigkeitspotentialen an sich keine größere Genauigkeit besitzt, wollen wir darum P_H als gleich P_{OH} setzen. Die elektromotorischen Kräfte E_2 der Ketten:

$$Hg|Hg_2SO_4|H_2SO_4(n_1),$$
$$Me_2SO_4(n_2)|H_2|H_2SO_4(n_1)|Hg_2SO_4|Hg$$

geben die Summe der Änderungen der Potentiale der H- und Hg_2SO_4-Elektroden. Subtraktion der Werte von E_H in Gleichung (60a) gibt nach Korrektion für P_H die Werte von $E_{SO_4(H)}$. Die elektromotorischen Kräfte E_1 der Ketten:

$$H_2|MeOH(n_1),$$
$$Me_2SO_4(n_2)|Me_xHg|MeOH|(n_1)|H_2$$

geben nach Subtraktion der für P_{OH} korrigierten Werte von E_{OH} die Werte von $E_{Me(OH)}$. Die elektromotorischen Kräfte E_3 der Ketten:

$$Hg|Hg_2SO_4|Me_2SO_4(n_1+n_2)|$$
$$Me_xHg|Me_2SO_4(n_1)|Hg_2SO_4|Hg$$

geben schließlich nach Subtraktion der gemäß Gleichung (53) korrigierten Werte von $E_{Me(OH)}$ die Werte von $E_{SO_4(OH)}$. Eine Zusammenfassung der Messungen und Berechnungen für die 0,10n-Reihen gibt Tabelle XXIII. Die Werte von E_1, E_2, E_3 und die Korrektion für E_1 sind in Tabelle XXI zu finden. Die Konzentrationen aller Lösungen sind in Gewichtsnormalität gegeben. Die Messungen der 0,01 n-Reihen sind hier nicht behandelt, weil sie denen der 0,01 n-Reihen genau ähnlich sind und nichts Neues bringen.

Die schöne Übereinstimmung der Wertereihen von $E_{SO_4(H)}$ und $E_{SO_4(OH)}$ rührt nicht etwa da-

1) Die hier gegebenen Messungen von Åkerlöf sind bisher noch nicht publiziert und werden darum etwas ausführlicher behandelt.

Tabelle XXIV. Debye-Hückel-Konstanten einiger Elektrolyte in reinen Lösungen.

Elektrolyt	A	$a_x 10^8$	B	δ	δ_{i^+}	δ_{i^-}
KCl	0,784	3,38	0,017	3,2	3,2	3,2
$NaCl$	0,84	3,02	0,028	5,5	7,8	3,2
$LiCl$	0,84	3,62	0,0698	11,5	19,8	3,2
HCl	0,784	3,38	0,0805	11,8	20,4	3,2
KOH	0,777	3,35	0,0632	9,65	3,2	16,1
$NaOH$	0,660	2,87	0,050	6,45	7,8	5,1
$LiOH$	0,500	2,15	0,0215	2,2	19,8	— 15,4
$BaCl_2$	0,888	3,83	0,0285	7,14	15,0	3,2
$SrCl_2$	1,018	4,39	0,030	8,93	20,4	3,2
$CaCl_2$	1,008	4,35	0,000	14,01	37,4	3,2
K_2SO_4	0,662	2,85	— 0,014	— 3,6	3,2	— 17,2
Na_2SO_4	0,719	3,10	— 0,0053	— 1,4	7,8	— 19,7
Li_2SO_4	0,767	3,31	0,0087	2,1	19,8	— 33,3
H_2SO_4	0,40	1,72	0,031	2,4	20,4	— 33,4

her, daß die Messungen besonders genau ausgeführt waren, sondern ist darauf zurückzuführen, daß die Berechnungsmethode sie voneinander abhängig machten. Eine Schätzung der wahrscheinlichen Fehler für E_{SO_4} ist darum nicht möglich. Es ist von Harned[1]) wahrscheinlich gemacht worden, daß die Flüssigkeitspotentiale der Ketten mit $HgCl$-Hilfselektroden bei der Verwendung von Lösungen höherer Salzkonzentrationen sich nur wenig ändern. Die Größe der berechneten Summen dieser Potentiale zeigt geringe Variationen. Da sie aus fünf Messungen abgeleitet sind, ist aber eine sehr schöne Reihe nicht zu erwarten.

Die Werte von E_{SO_4} sind für alle drei Salze bei gegebener Konzentration einander nahe gleich. Da die Messungen für jedes Salz völlig unabhängig von denen mit Lösungen der zwei anderen Salze sind, muß also die Hypothese der unabhängigen Aktivitätskoeffizienten des gemeinsamen Ions für Alkalisulfatlösungen den wahren Verhältnissen nahe kommen. Eine theoretische Berechnung von E_{SO_4} der drei Salze nach den allgemeinen Gleichungen von Hückel ist noch nicht durchführbar. Wir wissen nicht, wie wir bei der Auswahl der zu verwendenden Konstanten zu verfahren haben.

Fünfter Teil. Besprechung und Zusammenfassung der Messungen.

XIV. Besprechung der Messungen.

Um einen klaren Überblick der Resultate zu erhalten, scheint es uns am besten zu sein, erst eine Zusammenfassung der Debye-Hückel-Konstanten der behandelten Elektrolyte in reinen Lösungen zu geben.

1) Harned, Zeitschr. f. phys. Chem. 117, 1, 1925.

Messungen von Ketten mit Lösungen irgendeines der Elektrolyte, die in dieser Tabelle aufgenommen sind, zeigten eine sehr schöne Anpassung an die vereinfachte, allgemeine Gleichung von Hückel für den Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten:

$$\log \gamma = -\frac{u\sqrt{\Sigma c_i z_i^2}}{1 + A\sqrt{\Sigma c_i z_i^2}} + B\Sigma c_i z_i^2 - \log\left(1 + \frac{M_0}{1000}\Sigma' m_i\right) \qquad (63)$$

wo u eine theoretische, A und B empirische Konstanten sind. M_0 ist das Molekulargewicht des Lösungsmittels, z_i Valenzzahl des Ions i, c und m die Konzentrationen in Mol pro Liter Lösung bzw. pro 1000 g Wasser. Die Analyse der empirischen B-Werte ergab aber, daß in vielen Fällen die Übereinstimmung mit der Theorie nur eine scheinbare war. Die Berechnung der δ-Werte der einzelnen Ionen ergab, unter der Annahme von Hückel, daß δ_K und δ_{Cl} gleich groß sind, für δ_{Li} und δ_H-Werte, die schon bei mäßigen Konzentrationen viel zu hoch sein müssen. Wie eine einfache Überlegung zeigt, sollte diese Anomalie teilweise verschwinden oder abnehmen, wenn wir δ_{Cl} vergrößern und δ_K gleich viel verkleinern. Wir fragen uns darum, ist die Annahme $\delta_K = \delta_{Cl}$ berechtigt? Nach den von Hückel gemachten Annahmen nimmt der Einfluß positiver oder negativer Ionen auf die D.K. des Lösungsmittels mit wachsendem Atomradius ab. Bromionen müssen unzweifelhaft einen größeren Radius als Chlorionen haben. Nach der Theorie hätten wir dann bei gegebener Konzentration höhere Aktivitätskoeffizienten für Chloride als Bromide zu erwarten. Tabelle XXV gibt einen Vergleich der Messungen mit HCl und HBr-

Tabelle XXV. Die Aktivitätskoeffizienten von HCl und HBr.

m	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	0,75	1,00	1,50
HBr γ	0,924	0,860	0,814	0,793	0,786	0,792	0,821	0,864	0,977
HCl γ	0,924	0,860	0,814	0,783	0,768	0,762	0,788	0,823	0,924

Lösungen. Die letzteren Messungen sind von Livingston[1]) ausgeführt.

Die Aktivitätskoeffizienten für HBr sind schon bei mäßigen Konzentrationen höher als die für HCl. Die Messungen von Pearce und Hart[2]) mit KBr-Lösungen zeigen im Vergleich mit denen an KCl-Lösungen ganz ähnliche Resultate. Die Reihenfolge der δ-Werte der Halogenionen muß also umgekehrt zu der der Alkalimetallionen verlaufen. Um eine Erklärung zu finden, haben wir nach einer Verschiedenheit der Ladungsverteilung bei den positiven und negativen einfachen Ionen zu suchen. Bei der Bildung eines Alkalimetallions verliert das Metallion ein Elektron, die äußerste Elektronenschale nimmt Edelgaskonfiguration an und die Überschußladung ist in den Kern verlegt. Die Bildung der Halogenionen geschieht in ähnlicher Weise, aber die äußerste Elektronenschale nimmt ein Elektron auf, und die Ladung ist zu der Oberfläche des Ions verlegt. Wegen dieser Verschiedenheit bei der Bildung dieser Ionen muß der Einfluß der Halogenionen auf die D.K. des Lösungsmittels größer sein als für Metallionen desselben Edelgastypus, da die Wirkung der Überschußladung des Kernes der letzteren Ionen durch die verschiedenen Elektronenschalen abgeschirmt ist. Mit zunehmendem Ionenradius müssen die δ-Werte der Halogenionen zunehmen, wegen des abnehmenden Einflusses der Kernladung. Die Annahme von Hückel, daß $\delta_K = \delta_{Cl}$ sei, muß darum etwas unsicher sein. Es kann dies vielleicht der Fall sein, aber es ist in keiner Weise erwiesen.

Auch wenn wir für die Einzelionen der Elektrolyte durch geeignete Verschiebung δ-Werte einführen, die an sich etwas wahrscheinlicher sind, haben wir noch die Schwierigkeit, daß die konstante Summe in manchen Fällen viel zu groß ist. Nach der Annahme von Hückel sind die δ-Werte der Ionen spezifische Konstanten und unabhängig von der Konzentration, so lange das Volumen der Ionen und ihrer Sättigungssphären klein gegenüber dem Gesamtvolumen der Lösung ist. Bei wachsender Konzentration rücken die Sättigungssphären der Ionen einander näher und näher. Die individuelle polarisierende Wirkung eines Ions auf das Lösungsmittel wird durch einen wachsenden Einfluß des elektrischen Feldes anderer Ionen herabgesetzt und die Änderung der D.K. des Lösungsmittels wird in stetig wachsender Masse verlangsamt. Die Schwierigkeit der zu hohen δ-Werte als Einwand gegen die Theorie ist darum vielleicht nicht so bedenklich, wie es bei dem ersten Anblick scheinen könnte.

Die Analyse der B-Werte der Alkalihydroxyde, Alkalisulfate und Schwefelsäure gab für die Anionen δ-Werte, die besonders für das Hydroxylion Schwankungen von enormen Beträgen zeigte. Die acht Elektronenbahnen der äußersten Schale der Ionen der Alkalichloride und Erdalkalichloride sind alle gleich. Darum ist keine dieser Bahnen sozusagen bevorzugt und einfache Ionen können nicht größere Dipolmomente besitzen wie schon von Hückel gezeigt wurde. Es ist also unwahrscheinlich, daß die δ-Werte der Alkalimetallionen durch den Einfluß eines elektrischen Feldes schon bei mäßigen Konzentrationen große Änderungen erleiden können. Für die Deutung des Benehmens dieser Elektrolyte wurde darum der Starkeffekt des Feldes auf Hydroxyl- und Sulfationen in Betracht gezogen. Wegen der Symmetrie des Sulfations erscheinen aber große Schwankungen des δ_{SO}-Wertes dieses Ions etwas eigentümlich. Die Halbierung aller δ_{Me}-Werte gab wirklich nahe denselben δ_{SO_4}-Wert für alle drei Alkalisulfate und Schwefelsäure. Es muß aber bemerkt werden, daß eine geeignete Verschiebung der δ_{Me}-Werte durch Erhöhung des δ_{Cl}-Wertes etwa dasselbe Resultat liefern könnte. Änderungen der δ-Werte einfacher Ionen mit der Valenzzahl anderer anwesenden Ionen sind darum etwas unwahrscheinlich.

Wie wir eben gezeigt haben, begegneten wir schon bei der Berechnung unserer Messungen an Lösungen ziemlich einfacher Elektrolyte in reinen Lösungen bei höheren Konzentrationen großen Schwierigkeiten für eine widerspruchsfreie und einheitliche Deutung der Tatsachen. Als Gegensatz hierzu wollen wir die Messungen von Brönsted und La Mer[1]) an sehr verdünnten Lösungen erwähnen. Sie verwendeten sehr komplizierte Elektrolyte in gemischten Lösungen und es wurde „nachgewiesen, daß das von der Theo-

1) Livingston, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**. 45, 1925.

2) Pearce u. Hart, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2485, 1921.

1) Brönsted u. La Mer, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**. 555, 1924.

rie geforderte Grenzgesetz sowohl in seiner Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung als auch im theoretischen Zahlenkoeffizienten den Tatsachen entspricht" (Hückel).

Die Messungen der Ketten mit gemischten Lösungen von zwei Elektrolyten zeigen, daß der gemessene Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten durch folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt werden konnte:

$$\log \gamma_{MX} = \frac{u\sqrt{\Sigma c_i z_i^2}}{1 + A\sqrt{\Sigma c_i z_i^2}} + Bc_{MX} + B_1 c_1 - \frac{1}{\nu}\left[\nu_M \log\left(1 + \frac{M_0}{1000}\nu m_M\right) + \nu_Y \log\left(1 + \frac{Me}{1000}\nu m_Y\right)\right], \qquad (64)$$

wo B und B_1 charakteristische Konstanten der beiden Elektrolyte sind. Die Zahl der Ionen pro Mol des Elektrolytes MX ist mit ν bezeichnet. Eine der Konstanten B und B_1 wurde als gegeben angenommen, während die andere aus den Messungen abgeleitet wurde. Die Form dieser Gleichung stimmt genau mit der Form der Gleichung (63) überein. Geringe systematische Abweichungen von Gleichung (64) wurden nur für den Aktivitätskoeffizienten von H_2SO_4 in $H_2SO_4 - Me_2SO_4$ Lösungen gefunden. Bei der Verwendung der allgemeinen Gleichungen von Hückel und der für die reinen Elektrolyte berechneten Debye-Hückel-Konstanten wurde für den Aktivitätskoeffizienten von HCl in $HCl - MeCl$ und $HCl - MeCl_2$-Lösungen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung erhalten. Die Messungen an Ketten mit gemischten Lösungen anderer Elektrolyte ließen sich nur schwer mit der Theorie vergleichen. In einigen Fällen waren große Differenzen für die A-Werte vorhanden, aber dazu kam die Schwierigkeit, daß die δ-Werte der komplexen Ionen sehr wahrscheinlich mit wachsender Konzentration größere Änderungen erleiden.

XV. Zusammenfassung der Untersuchung.

Es wurde erst eine Übersicht der Meßmethoden gegeben. Eine Reihe möglicher Fehlerquellen und Verbesserungen der Apparatur wurden kurz erwähnt.

Dann wurden Kettenmessungen mit folgenden Elektrolyten behandelt: $HCl - MeCl, MeCl_2$, $HCl - MeCl_2, MeOH, MeOH - MeCl, Me_2SO_4$, H_2SO_4, $H_2SO_4 - Me_2SO_4$, $MeOH - Me_2SO_4$. Me entspricht Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium oder Barium. Alle Messungen sind bei 25° C ausgeführt.

Nach der Behandlung aller dieser Messungen wurde die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten des Wassers als Elektrolyt in $MeCl$ und Me_2SO_4-Lösungen gegeben.

Ein Versuch zur Bestimmung der individuellen Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen in $MeCl$- und Me_2SO_4-Lösungen ist kurz beschrieben.

Schließlich wurde eine Besprechung der Messungen gegeben.

Philadelphia, Pa, U. S. A., University of Pennsylvania.

(Eingegangen 25. März 1926.)

Zur Frage der Stabilität von Gasentladungen. II.

Von W. Dällenbach.

Zusammenfassung. Die in einer früheren Arbeit[1]) angegebenen, notwendigen und hinreichenden Bedingungen für Stabilität einer Gasentladung gegenüber kleinen Schwingungen werden verallgemeinert, indem die statische Charakteristik ersetzt wird durch den Ansatz der Simonschen Lichtbogentheorie, der die Trägheit der Stromleitung im Gas berücksichtigt. Es ist möglich, diese Trägheit durch eine einzige Zahl, eine Zeit, die Zeitkonstante der dämpfenden Wirkung zu kennzeichnen.

Die Interpretation von Versuchen von Penning[2]) zeigt, daß in einem dichten Edelgas (Neon mit 25 Proz. Helium bei einem Drucke von 13 mm Hg) die stabilisierende Wirkung der Induktivität der Gasstrecke völlig zu vernachlässigen ist gegenüber der stabilisierenden Wirkung durch die Trägheit. Die von Penning gemessenen Grenzneigungen der fallenden Stromspannungscharakteristik, bis zu denen eine stabile Entladung möglich war, lassen sich in befriedigender Weise aus den neuen Bedingungen berechnen.

Für Glimmentladung in unedlen und besonders in stark verdünnten Gasen dürfte der stabilisierende Einfluß der Induktivitäten nicht mehr zu vernachlässigen sein.

1. In einer Arbeit über die intermittierende Glimmentladung in Neon hat Penning[3]) die Kaufmannschen Bedingungen für Stabilität nicht bestätigt gefunden. Auch die von mir

1) Physik. Zeitschr. **27**, 101, 1926; in der Folge abkürzend als I zitiert.

2) Über die intermittierende Glimmentladung in Neon. Physik. Zeitschr. **27**, 187, 1926.

3) a. a. O. S. 194.

angegebenen Verallgemeinerungen[1]) sind auf seine Versuche nicht anwendbar. Penning macht darauf aufmerksam, daß das an Abweichungen von der statischen Charakteristik, also an der Trägheit der Stromleitung im Gas liegen könnte. Ohne auf die Besonderheiten des Mechanismus einzugehen, läßt sich die Trägheit berücksichtigen durch den phänomenologischen Ansatz der Simonschen Lichtbogentheorie. Bedeuten E die Spannung an der Gasstrecke und J den Entladestrom, so ist nach Simon der Widerstand

$$\frac{E}{J} = \varphi(S) \tag{1}$$

eine Funktion eines für den leitenden Zustand der Gasstrecke charakteristischen Parameters S, der beim Lichtbogen wesentlich mit der Temperatur der Kathode, bei der Glimmentladung mit der Anzahl ionisierter Teilchen in der Gasstrecke zu tun haben wird. Der Parameter S hängt nun seinerseits von der Energiezufuhr ab. Im statischen Falle wird $EJ = AS$ sein, wo A eine Konstante bedeutet, welche für die zur Aufrechterhaltung des leitenden Zustandes S notwendige Energiezufuhr maßgebend ist. Im dynamischen Falle wird ein momentaner Überschuß an Energiezufuhr eine Vermehrung von S zur Folge haben, so daß dann

$$EJ = AS + B\frac{dS}{dt} \tag{2}$$

zu setzen sein wird. B bedeutet eine weitere die Trägheit gegenüber Zustandsänderungen kennzeichnende Konstante. Für unsere Frage der Stabilität gegenüber kleinen Schwingungen interessieren uns nur kleine Abweichungen von der Gleichgewichtslage. An Stelle von E, J, S setzen wir daher $E + \Delta, J + i, S + s$, wo nun E, J, S unveränderliche Werte und Δ, i, s die veränderlichen Abweichungen von jenen bedeuten sollen. Aus (1) und (2) wird dann

$$\Delta = \varphi(S)\, i + J\frac{d\varphi}{dS}\, s, \tag{3}$$

$$J\Delta + Ei = As + B\frac{ds}{dt}. \tag{4}$$

Es ist möglich, in (3) die Funktion $\varphi(S)$ und ihre Ableitung $\frac{d\varphi}{dS}$ durch die unveränderlichen Werte E und J auszudrücken. Aus (1) und (2) folgt nämlich

$$\varphi(S) = \frac{E}{J} = \frac{E^2}{AS} \tag{5}$$

und daraus

$$\frac{d\varphi}{dS} = \frac{2E}{AS}\cdot\frac{dE}{dS} - \frac{E^2}{AS^2}. \tag{6}$$

[1]) l. c. S. 103, Formeln (9) bis (12).

Andererseits folgt aus (2) (stets mit $\frac{dS}{dt} = 0$) und der statischen Charakteristik, die in dem uns interessierenden kleinen Bereiche mit genügender Genauigkeit durch die gerade Linie

$$E_0 - E = \alpha J$$

der Neigung α wiedergegeben wird,

$$E_0 - E = \frac{\alpha AS}{E}.$$

Und hieraus durch Differentiation nach S

$$(2E - E_0)\frac{dE}{dS} + \alpha A = 0$$

oder

$$(E - \alpha J)\frac{dE}{dS} + \alpha A = 0.$$

Daraus $\frac{dE}{dS}$ und aus (2) $S = \frac{EJ}{A}$ in (6) eingesetzt, liefert

$$\frac{d\varphi}{dS} = \frac{A}{J^2}\,\frac{\alpha J + E}{\alpha J - E}. \tag{7}$$

(5) und (7) in (3) eingesetzt, ergibt

$$\Delta = \frac{E}{J}\, i + \frac{A}{J}\,\frac{\alpha J + E}{\alpha J - E}\, s.$$

Aus dieser Gleichung und Gleichung (4) s eliminiert liefert schließlich als dynamischen Zusammenhang zwischen Δ und i

$$\Theta\,\frac{\alpha J - E}{2EJ}\,\frac{d}{dt}(J\Delta - Ei) = \Delta + \alpha i.$$

Darin bedeutet $\Theta = \frac{B}{A}$ eine die Trägheit berücksichtigende Zeit. Setzt man $\Theta = 0$, so folgt die alte statische Charakteristik $\Delta + \alpha i = 0$. Nennt man abkürzend $\frac{E}{J} = P$ und $M = \frac{2P}{\Theta(P - \alpha)}$ und in Übereinstimmung mit der früheren Mitteilung I die Abweichung des Entladestromes von seinem Werte bei Gleichgewicht i_e statt i, so tritt also im früheren Gleichungssystem an Stelle der statischen Charakteristik als dynamischer Zusammenhang die Differenzialgleichung

$$\frac{d}{dt}(\Delta - Pi_e) + M(\Delta + \alpha i_e) = 0. \tag{8}$$

$\frac{1}{M} = \frac{P - \alpha}{2P}\Theta$ ist ebenfalls eine Zeit und hat eine anschauliche Bedeutung. Würde nämlich, ausgehend von $i_e = 0$ zur Zeit $t = 0$ der Strom plötzlich erhöht auf $i_e = i_\infty = \text{const}$, so folgt aus (8) für den Verlauf der Spannungsabweichung Δ

$$\frac{d\Delta}{dt} + M(\Delta + \alpha i_\infty) = 0$$

oder bei Berücksichtigung der Grenzbedingung $\Delta = 0$ für $t = 0$

$$\Delta = -\alpha i_\infty (1 - e^{-\frac{t}{M}}).$$

$\frac{1}{M}$ ist also die Zeitkonstante der dämpfenden Wirkung, die Zeit, in welcher die Spannungsänderung Δ um den $e$ten Teil ihres Endwertes $\Delta_\infty = -\alpha i_\infty$ fällt.

Die weiteren aus dem Induktionsgesetz und der Kontinuitätsgleichung der elektrischen Strömung folgenden, zusammen mit (8) für eine vollständige Beschreibung eines Ausgleichsvorganges in dem Leiterkreise mit Gasstrecke notwendigen und hinreichenden Beziehungen bleiben unverändert und können von der früheren Mitteilung übernommen werden. Es sind das in I S. 102 die Gleichungen (1) bis (4), wobei in (3) wieder E_0 wegzulassen ist. Wird dann wie früher in diesen Gleichungen der Verschiebungsstrom i_v eliminiert, so tritt an Stelle der Gleichungen (6), (7), (8) in I S. 103 das neue System von vier Differenzialgleichungen

$$\frac{dq}{dt} - i_a + i_e = 0, \tag{9}$$

$$\frac{di_a}{dt} + \frac{L_e - L_v}{NC} q + \frac{R}{N}(\lambda_e - \lambda_v) i_a - \frac{1}{N}\left[L_e - L_v - (\lambda_e - \lambda_v)\right] \Delta = 0, \tag{10}$$

$$\frac{di_e}{dt} - \frac{L_a + L_v}{NC} q - \frac{R}{N} \lambda_v i_a + \frac{1}{N}(L_a + L_v - \lambda_v) \Delta = 0, \tag{11}$$

$$\frac{d\Delta}{dt} - \frac{P(L_a + L_v)}{NC} q - \frac{PR}{N} \lambda_v i_a + M\alpha i_e + \left[\frac{P}{N}(L_a + L_v - \lambda_v) + M\right] \Delta = 0, \tag{12}$$

mit der charakteristischen Gleichung

$$D = \begin{vmatrix} r & -1 & 1 & 0 \\ \frac{L_e - L_v}{CN} & r + \frac{R}{N}(\lambda_e - \lambda_v) & 0 & -\frac{1}{N}[L_e - L_v - (\lambda_e - \lambda_v)] \\ -\frac{L_a + L_v}{CN} & -\frac{R}{N}\lambda_v & r & \frac{1}{N}(L_a + L_v - \lambda_v) \\ -\frac{P(L_a + L_v)}{CN} & -\frac{PR}{N}\lambda_v & M\alpha & r + \frac{P}{N}(L_a + L_v - \lambda_v) + M \end{vmatrix} = 0. \tag{13}$$

Hierin ist wieder für $\lambda_e(L_a + L_v) - \lambda_v(L_a + L_e)$ abkürzend N gesetzt. Geordnet nach Potenzen von r ergibt sich eine biquadratische Gleichung

$$a_0 r^4 + a_1 r^3 + a_2 r^2 + a_3 r + a_4 = 0$$

mit den Koeffizienten

$$\left.\begin{aligned} a_0 &= 1, \\ a_1 &= \frac{1}{N}\left[PL_a + (\lambda_e - \lambda_v) R + P(L_v - \lambda_v) + MN\right], \\ a_2 &= \frac{1}{NC}\left[(1 - M\alpha C) L_a + C\{P + M(\lambda_e - \lambda_v)\} R + L_e - M\alpha C (L_v - \lambda_v)\right], \\ a_3 &= \frac{1}{NC}\left[ML_a + (1 - M\alpha C) R + ML_e\right], \\ a_4 &= \frac{R - \alpha}{NC} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Stabilität besteht nun immer dann und nur dann, wenn sämtliche Wurzeln dieser Gleichungen negative Realteile haben. Die notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür sind von Hurwitz[1]) ganz allgemein für eine Gleichung $n$ten Grades angegeben worden. Im Falle der biquadratischen Gleichung müssen die folgenden vier Determinanten der Koeffizienten positiv sein

$$\Delta_1 = a_1; \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} a_1 & a_3 \\ a_0 & a_2 \end{vmatrix}; \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} a_1 & a_3 & 0 \\ a_0 & a_2 & a_4 \\ 0 & a_1 & a_3 \end{vmatrix}; \quad \Delta_4 = \begin{vmatrix} a_1 & a_3 & 0 & 0 \\ a_0 & a_2 & a_4 & 0 \\ 0 & a_1 & a_3 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 & a_4 \end{vmatrix}. \tag{15}$$

1) Math. Ann. **46**, 273, 1895.

Das führt zu den vier Ungleichungen

$$a_1 > 0, \tag{16}$$

$$a_1 a_2 - a_3 > 0, \tag{17}$$

$$(a_1 a_2 - a_3) a_3 - a_1^2 a_4 > 0, \tag{18}$$

$$a_4 > 0, \tag{19}$$

wobei die Gleichung (17) durch die einfachere $a_3 > 0$ ersetzt werden kann, denn Gleichung (17) ist eine Folge von $a_3 > 0$, falls die übrigen drei Ungleichungen (16), (18), (19) erfüllt sind. Aus Gleichung (17) folgt dann, daß auch $a_2 > 0$ sein muß, d. h. im Falle der Stabilität sind sämtliche Koeffizienten der biquadratischen Gleichung positiv.

2. Es soll noch die Schaltung diskutiert werden, bei der eine im Gebiete des Sättigungsstromes betriebene Glühkathodenröhre die Abwanderung von Schwingungsenergie in den äußeren Kreis verunmöglicht. Wie erhalten diesen Fall, wenn wir in (14), den Ausdrücken für die Koeffizienten, $R = \infty$ oder auch — was im Ergebnis dasselbe ist — $L_a = \infty$ setzen. Die biquadratische, charakteristische Gleichung degeneriert dann zu der kubischen

$$\left.\begin{aligned} r^3 + \left[\frac{P}{\lambda_e - \lambda_v} + M\right] r^2 + \frac{1 - M\alpha C}{C(\lambda_e - \lambda_v)}\, r \\ + \frac{M}{C(\lambda_e - \lambda_v)} = 0 \end{aligned}\right| \tag{20}$$

und deren Wurzeln haben negative Realteile, wenn die Koeffizienten

$$a = \frac{P}{\lambda_e - \lambda_v} + M;\quad b = \frac{1 - M\alpha C}{C(\lambda_e - \lambda_v)};$$

$$c = \frac{M}{C(\lambda_e - \lambda_v)}$$

positiv sind und außerdem noch die Beziehung $ab > c$ erfüllt ist. Da stets $\lambda_e > \lambda_v$ ist, hat $c > 0$ nach der Bedeutung von M

$$\alpha < P \tag{21}$$

zur Folge, d. h. zieht man im Stromspannungsdiagramm vom Zustandspunkte $[E, J]$ die Lote auf die Koordinatenachsen, so ist Stabilität nur solange möglich, als die Verbindungslinie der Fußpunkte dieser Lote steiler verläuft wie die Tangente an die Charakteristik in dem betreffenden Zustandspunkte, eine Bedingung, die jedenfalls für genügend kleine Werte $\alpha > 0$ stets erfüllt ist. Mit $\alpha < P$ ist auch $a > 0$ erfüllt. Dagegen verlangen $b > 0$, daß $\alpha < \frac{1}{MC}$ bleibe und $ab > c$, daß

$$\left(\frac{P}{\lambda_e - \lambda_v} + M\right)(1 - M\alpha C) > M$$

oder

$$\alpha < \frac{1}{M(\lambda_e - \lambda_v)} \cdot \frac{1}{MC} \tag{22}$$

$$1 - \frac{P}{P}$$

sei.

Diese Bedingung ist schärfer als $\alpha < \frac{1}{MC}$. Es muß daher für Stabilität außer ihr nur noch $\alpha < P$ verlangt werden. Wäre die Gasentladung trägheitslos, also $\Theta = 0$ und $M = \infty$, so müßte $\alpha < 0$ bleiben und in Übereinstimmung mit dem in der früheren Mitteilung I, S. 106 ausgesprochenen Resultat wären infolge der die Dämpfung verhindernden, in Serie mit der Gasstrecke geschalteten Glühkathodenröhre überhaupt keine stabilen Meßpunkte auf fallender Charakteristik möglich. In den Fällen, wo die Bedingung (22) die Stabilitätsgrenze α_x bestimmt, während $\alpha_x < P$ noch erfüllt bleibt, läßt sich aus

$$\alpha_x = \frac{1}{M(\lambda_e - \lambda_v)} \cdot \frac{1}{MC}$$

$$1 - \frac{P}{P}$$

die Zeit Θ, welche die Trägheit mißt, berechnen. Durch Auflösen nach M und Einsetzen des Ausdrucks für M folgt nämlich

$$\Theta = \frac{\alpha_x C P}{P - \alpha_x}\left[1 + \sqrt{1 - \frac{4(\lambda_e - \lambda_v)}{\alpha_x C P}}\right]. \tag{23}$$

Penning[1]) beschreibt die Aufnahme der Gleichstromcharakteristik an einer Glimmstromröhre mit einer Füllung von Neon plus 25 Proz. Helium und bei einem Drucke von 13 mm Hg. Die Schaltung, die er dabei verwendet, stimmt überein mit dem Spezialfall, den wir soeben berechnet haben. Beginnend bei kleinen Stromwerten fällt die Charakteristik der kontinuierlichen Entladung vom Funkenpotential bei $J = 0$ zunächst allmählich, dann immer steiler ab und erreicht die erste Grenzneigung α_1, von welcher an bis zu der einem größeren Stromwerte entsprechenden zweiten Grenzneigung $\alpha_2 < \alpha_1$ eine kontinuierliche Entladung nicht mehr möglich ist. Nach diesem eingeschalteten Stromgebiet intermittierender Entladung läßt sich die Charakteristik der kontinuierlichen Entladung wieder verfolgen bis in die Gegend des sehr flach verlaufenden Minimums (normales Kathodengefälle) und selbstverständlich auch darüber hinaus ins Gebiet des ansteigenden Astes. Die Fig. 9 bei Penning zeigt, daß im ganzen stabilen Gebiete der Charakteristik, inklusive die zwei Grenzpunkte, welche stabiles von labilem Gebiete trennen, die Bedingung $\alpha < P$ erfüllt bleibt. Wenn die hier vorgetragene Theorie

1) a. a. O. S. 194, insbesondere Fig. 9.

zutrifft, so muß sich die die Trägheit kennzeichnende Zeit aus Formel (23) berechnen lassen. Die Röhrenkapazität wird angegeben zu

$$C = 35\,\text{cm} = 3{,}9 \times 10^{-11}\ \text{Farad}.$$

Der Elektrodendurchmesser betrug 28 mm und der Abstand Anode—Kathode 10 mm. Die Induktivität $(\lambda_e - \lambda_v)$ läßt sich danach auf 10^{-9} Henry schätzen. Brieflicher Mitteilung von Herrn Penning verdanke ich die folgenden Daten der Grenzpunkte

$P_1 = 14{,}1 \times 10^6$ Ohm $\quad P_2 = 4{,}9 \times 10^6$ Ohm
$\alpha_1 = 3{,}6 \times 10^5$ „ $\quad \alpha_2 = 1{,}0 \times 10^6$ „

Es ist daher der Faktor $\dfrac{4(\lambda_e - \lambda_v)}{\alpha C P}$ von der Größe 10^{-10} und folglich völlig zu vernachlässigen gegenüber der Einheit, so daß der Ausdruck für Θ sich vereinfacht zu

$$\Theta = \frac{2\alpha C P}{P - \alpha}. \qquad (24)$$

Die Werte von C, α_1, P_1 bzw. α_2, P_2 eingesetzt, liefert

$\Theta_1 = 3{,}8 \times 10^{-4}$ sec, $\quad \Theta_2 = 1{,}0 \times 10^{-4}$ sec.

Diese Zeiten stimmen in der Größenordnung überein mit den von Penning gemessenen Abklingungszeiten des Stromes bei direkter Entladung eines Kondensators über die Röhre[1]). Sie stimmen größenordnungsweise auch überein mit der Zeit, die ein positives Ion benötigt, den Weg von der Anode bis zur Kathode zu durchlaufen; denn schätzt man die Beweglichkeit eines positiven Ions in dem Neon-Helium-Gemisch bei 760 mm Hg zu $k = 3$ cm/sec Volt, so wird die Strecke von 1 cm bei einem Drucke von 13 mm Hg und einer Spannungsdifferenz von 200 Volt durchlaufen in einer Zeit

$$t = \frac{1}{k \cdot \dfrac{760}{13} \cdot 200} = 0{,}3 \times 10^{-4}\ \text{sec}.$$

Daß die Zeit Θ_1 größer ausfällt als Θ_2, könnte damit zusammenhängen, daß bei der kleineren Stromstärke das Spannungsgefälle gleichmäßiger über den Plattenabstand sich verteilt, während bei der größeren Stromstärke bereits mit einer Konzentration des Spannungsgefälles auf eine schmälere, der Kathode anliegende Zone zu rechnen ist.

Man scheint also schließen zu dürfen, daß bei Glimmentladung in dem relativ dichten Edelgasgemisch von 13 mm Hg die stabilisierende Wirkung ausschließlich der Ionenträgheit zuzuschreiben ist und daß der Einfluß der Eigeninduktivitäten der Gasstrecke im Vergleich dazu völlig zurücktritt.

In unedlen Gasen und bei niedrigen Gasdrucken unterhalb 0,1 mm Hg, wo die Weglängen, nach denen positive Ionen, bzw. Elektronen unelastische Zusammenstöße erleiden, nicht mehr größenordnungsweise voneinander abweichen, wie in Edelgasen von 10 und mehr mm Hg Druck, ist ein extremes Überwiegen der Trägheit gegenüber den Induktivitäten in ihrem Einfluß auf die Stabilität der Entladung nicht zu erwarten.

(Eingegangen 15. Mai 1926.)

1) a. a. O. S. 190. Fig. 3 und 4.

Ein neues Verfahren zur Herstellung durchsichtiger, frei ausgespannter Metallhäutchen.

Von Karl Lauch u. Walter Ruppert.

Vor einiger Zeit erschien in verschiedenen Fachzeitschriften ein Artikel: „Die Ultramembran" von Dr. K. Müller an der Phys. Techn. Reichsanstalt, in welchem ein Verfahren zur Herstellung dünnster, frei ausgespannter Metallhäutchen beschrieben wurde. Bei diesem Verfahren wird auf einer Kupferfolie das gewünschte Metall elektrolytisch niedergeschlagen, und dieses wiederum galvanisch mit einer Kupferschicht überzogen. Hierauf wird durch Wegätzen des beiderseitigen Kupferüberzuges mit Säuren die Metallschicht freigelegt. Auf diese Weise konnten nach Beherrschung äußerst schwieriger manueller Kunstgriffe Metallhäutchen teilweise bis zu der geringen Dicke von 10 $\mu\mu$ erzielt werden.

Den Verfassern ist im Physikalischen Institut der Universität Leipzig die Auffindung einer neuen, einfacheren Methode gelungen, die sich, da sie nicht mit ätzenden Säuren arbeitet, auf alle Metalle ausdehnen läßt, und die vor allem im kürzester Zeit — ca. 2—3 Std. — die Herstellung noch dünnerer Schichten als bisher gestattet.

Mittels Kathodenzerstäubung wird auf hochglanzpolierte Steinsalzkristallplatten das betreffende Metall niedergeschlagen und dann der Kristall in Wasser weggelöst.

Im besonderen ist der Herstellungsvorgang folgender: Der zentrale Teil einer Kristallfläche wird so mit einem runden Glasblättchen bedeckt, daß der äußere Teil der Fläche frei bleibt, und dieser zunächst mit einer dicken, undurchsichtigen Metallschicht bestäubt. Nun wird das Glasblättchen magnetisch entfernt und auf dem nunmehr bloßgelegten Teil der Kristallplatte die Nutzschicht in gewünschter

Dicke niedergeschlagen. Nach der Herausnahme aus dem Zerstäubungsgefäß wird die Kristallplatte mit ihrer bestäubten Fläche auf eine durchbohrte Metallscheibe mit einem besonderen, das Metall nicht angreifenden Kittmittel so aufgekittet, daß die Nutzschicht mit dem ringförmigen, dickeren Rand über das Loch der Metallscheibe zu liegen kommt (Fig. 1). Man bringt nunmehr die Metallplatte mit dem aufgekitteten Kristall in ein Gefäß, durch welches

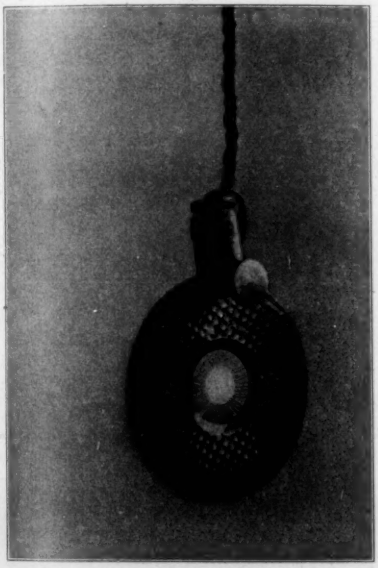


Fig. 1.

Wasser langsam und wirbelfrei hindurchströmt, wodurch der Kristall stetig aufgelöst wird und lediglich die Schicht an der Metallplatte haften bleibt. Das Metallhäutchen wird hiernach bis zur größten Reinheit ausgewaschen und darauf das Lösungsmittel abgelassen.

Der dicke Rand, der durch kein anderes Verfahren erreicht werden kann, hat einmal den Zweck, als Rahmen der Nutzschicht eine größere Festigkeit zu verleihen, andererseits ist er zum beschädigungsfreien Aufkitten und Ausspannen der Schicht erforderlich.

Die auf diese Weise erhaltenen Häutchen sind außerordentlich widerstandsfähig und höchst elastisch. Silberschichten von etwa 30 $\mu\mu$ Dicke werden durch starkes Anblasen mit dem Munde in laut hörbare, lebhafte Schwingungen versetzt, ohne daß ein Zerreißen eintritt. Vorläufige Druckmessungen an einer 30 $\mu\mu$ Silberschicht von 6 mm Durchmesser zeigten, daß solche Schichten einen absoluten Druck von 8 mm Quecksilber auszuhalten vermögen. Für optische Untersuchungen, bei denen völlig eben ausgespannte Flächen erforderlich sind, können die Schichten auf zweierlei Art gestrafft werden. Einmal dadurch, daß um das Loch der Metall-

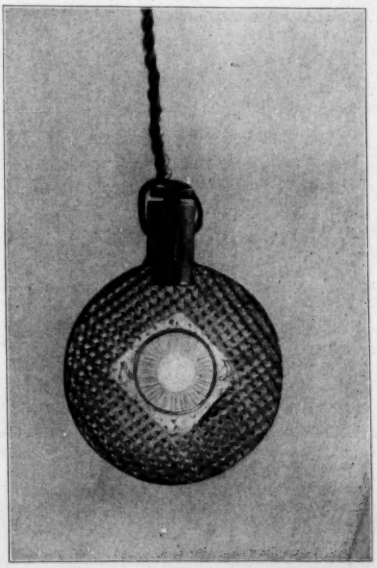


Fig. 2.

platte konzentrisch eine rillenförmige Vertiefung eingedreht ist, in welche sich beim Trocknen der dicke Rand der Schicht einzieht, wobei er durch Ausbildung radialer Falten gleichmäßig die Nutzschicht spannt (Fig. 2). Ein anderer Weg ist der, daß eine auf einer ohne Rille versehenen Metallplatte befindliche Nutzschicht, die nach dem Trocknen faltig war, durch die aus der Fig. 3 a u. b ersichtliche Spannvorrichtung gestrafft wird. Ein Hohlkonus drückt hierbei elastisch gegen den überstehenden dicken Rand und spannt hierdurch ebenfalls durch Ausbildung radialer Falten, die Schicht.

Mit diesem Verfahren wurden völlig gleichmäßige, löcherfreie und hochglänzende Metallfolien bis zu der außerordentlich geringen

Dicke von ca. 5 $\mu\mu$ hergestellt. Bei 5 $\mu\mu$ Schichten war der Nutzschichtdurchmesser 5 mm, bei 10 $\mu\mu$ Schichten 8 mm. Dickere von ca. 40—50 $\mu\mu$ konnten von den bisher untersuchten Metallen Silber, Gold, Platin, Nickel und Kupfer im Durchmesser von 3—4 cm gewonnen werden. Flächen über 5 cm waren vorläufig mangels geeigneter Kristallflächen nicht zu erzielen, jedoch dürften ausgedehntere Folien auf Grund der bisherigen

Fig. 3a.

Erfahrungen und Resultate auch weiter keine Schwierigkeiten bieten.

Die Dickenmessungen wurden dadurch ausgeführt, daß die Intensität des durch die Schicht hindurchgegangenen Lichtes verglichen wurde mit der Intensität des durch Metallkeile hindurchgehenden Lichtes. Die Metallkeile waren durch Kathodenzerstäubung auf Glas niedergeschlagen und ihre variable Dicke nach der Wiener'schen Interferenzmethode (Ag und Cu) bestimmt worden.

Ultramikroskopische Vergleichsuntersuchungen mit chemisch auf Glas niedergeschlagenen Schichten zeigten, daß die mittels Kathodenzerstäubung gewonnenen Metallhäutchen ein bedeutend feineres Gefüge aufweisen als chemische Niederschläge. Im Metallglanz sowie in der Durchgangsfarbe unterscheiden sich die frei ausgespannten Häutchen in nichts von den auf Glas erzeugten Schichten.

Hinzugefügt mag noch werden, daß für technische Zwecke, wo es nicht auf reinsten Hochglanz der Schichten ankommt, an Stelle der Kristalle auch hartgepreßte Platten aus pulverisierten Salzen zur Herstellung derartiger Folien Verwendung finden können.

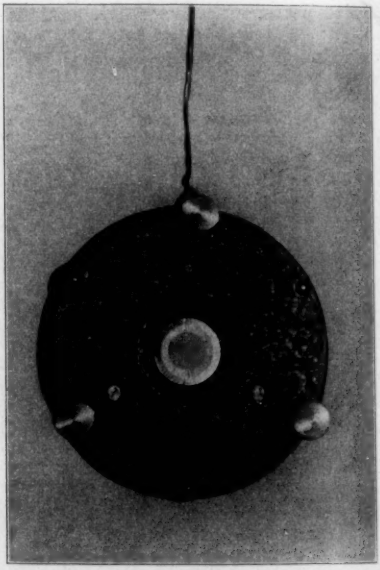


Fig. 3b.

Wissenschaftlich sind diese ausgespannten Metallhäutchen wichtig für die Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften dünnster Metallschichten. Untersuchungen dieser Art an Folien der verschiedensten Metalle sollen von den Verfassern in nächster Zeit in Angriff genommen werden.

Den Verfassern sei es auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Wiener für die Gewährung der nötigen Mittel bestens zu danken, ebenso Herrn Prof. Dr. Rinne, Dir. des Min. Institutes der Univ. Leipzig, für die liebenswürdige Überlassung geeigneter Kristalle, sowie Herrn cand. phys. P. Hentzschel für liebenswürdige Herstellung der Photographien.

(Eingegangen 25. Mai 1926.)

Bemerkung über Sprünge in der Ohrempfindlichkeit.

Von E. Waetzmann.

Während nach älteren Messungen die Empfindlichkeitskurve des Ohres glatt verläuft und nur ein Maximum in der Gegend von 2000 bis 4000 Hertz zeigt, soll sie nach Untersuchungen von Minton[1]), Fletcher u. Wegel[2]) und Kranz[3]) mehrere mehr oder weniger scharf ausgeprägte Maxima oder auch Minima besitzen. Allerdings bekommt man bei Durchsicht der betreffenden Arbeiten nicht den Eindruck, daß schon das letzte Wort auch nur in bezug auf die Tatsachenfrage gesprochen ist. Bei einer kurzen Erwähnung der Resultate der genannten Forscher habe ich früher gesagt[4]: „Neue Versuche von Lewschin[5]), diese angeblichen Sprünge der Empfindlichkeit auf den unsymmetrischen Bau des Trommelfells zurückzuführen, sind nicht überzeugend". Herr Lewschin hatte die Freundlichkeit, mir hierzu zu schreiben, daß diese Bemerkung zu einer mißverständlichen Auffassung über den Hauptinhalt seiner Arbeit führe. Dieser bestehe darin, daß gegenüber ebenen Membranen „die Krümmung des Trommelfells eine gleichmäßigere Wahrnehmbarkeit der verschiedenen Tonhöhen begünstigt".

Im Rahmen meiner Auseinandersetzung war dieses an sich sehr interessante Ergebnis aber unerheblich. Vielmehr hatte ich nur zu diskutieren, ob die Resultate Lewschins wirklich, wie er angibt, erlauben, „die scharfen Schwankungen der Gehörempfindlichkeit, welche von Minton und Kranz in dem Intervall 100 bis 5000 Schwingungen pro Sek. beobachtet wurden, fast völlig dem Trommelfell zuzuschreiben". Und in dieser Hinsicht sind seine Resultate meiner Ansicht nach eben nicht überzeugend.

Der Kürze halber möchte ich nicht auf die Frage eingehen, ob und inwieweit Versuche an so einfachen Modellen, wie sie Lewschin benutzt hat, überhaupt Rückschlüsse auf die komplizierten Schwingungsvorgänge in dem Schalleitungsapparat des Ohres gestatten, möchte mich auch nicht mit Einzelheiten der Lewschinschen Arbeit beschäftigen. Vielmehr will ich nur auf zweierlei hinweisen: Erstens werden für sogenannte normale Ohren nicht nur abrupte Maxima der Schallempfindlichkeit als vorhanden angegeben, sondern auch diskrete Ausfallstellen. Eine überzeugende Deutung der Sprünge der Empfindlichkeit müßte aber nicht nur die Maxima erklären (nach Lewschin Eigenperioden des Trommelfells), sondern ebenso die Ausfallstellen. Selbst wenn weitere Versuche ergeben sollten, daß „wirklich normale" Ohren keine Ausfallstellen besitzen, bliebe noch folgende Schwierigkeit: Maxima der Empfindlichkeit sollen sich schon bei verhältnismäßig tiefen Tönen, z. B. in der Gegend von 500 Hertz, finden. Ich habe aber in dem gleichen Zusammenhang, in dem ich die Lewschinsche Arbeit erwähnte, darauf hingewiesen, daß O. Frank[1]) und Broemser am Leichenohr für den gesamten schalleitenden Apparat eine deutliche Eigenperiode von etwa 1200 Hertz gefunden haben, und zwar war diese Eigenperiode durchweg die tiefste und bei weitem vorherrschende. Eine Berechnung der Grundschwingung des schalleitenden Apparates aus seinen elastischen Konstanten führte zu „außerordentlich guter" Übereinstimmung mit den direkt beobachteten Werten. Falls sich die bisherigen Resultate von Frank und Broemser weiterhin bestätigen, ist es also nicht möglich, abrupte Maxima der Empfindlichkeit, die unterhalb von 1200 Hertz liegen, auf Eigenperioden des Trommelfells zurückzuführen. Ich habe selbst ausdrücklich betont, daß die Resonanzverhältnisse im Ohr zur Deutung seiner Empfindlichkeitskurve herangezogen werden sollen, kann aber dahin zielende Versuche nicht für überzeugend halten, solange die erwähnten — und manche andere — Schwierigkeiten nicht geklärt sind.

1) J. P. Minton, Phys. Rev. (2) **19**, 80, 1922.
2) H. Fletcher u. R. L. Wegel, Phys. Rev. (2) **19**, 553, 1922.
3) F. W. Kranz, Phys. Rev. (2) **21**, 573, 1923; **22**, 66, 1923.
4) E. Waetzmann, diese Zeitschr. **26**, 740, 1925.
5) W. L. Lewschin, Zeitschr. f. Phys. **33**, 155, 1925.

1) O. Frank, Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wiss. Math.-phys. Kl. S. 11, 1923.

Breslau, Physikalisches Institut, Mai 1926.

(Eingegangen 7. Juni 1926.)

Über den Mechanismus der elektrischen Leitung in Metallen.

Von N. S. Nasarow.

1. Im Grundprinzip der neuesten Theorien über metallische Elektrizitätsleitung liegt die Vorstellung von dem Übergange der Valenzelektronen von Atom zu Atom[1]). In den reinen Metallen, wo die einzelnen Atome sich in nichts voneinander unterscheiden, bilden die Valenzelektronen diejenigen Verbindungen, durch welche die einzelnen Teilchen zu einem Ganzen vereinigt werden. Infolge der Ausdehnung der äußeren Umlaufskreise der Elektronen und infolge ihrer Präzessionsbewegung gelangen die Valenzelektronen auf ihrem Wege in den Wir-

1) K. Höjendahl, Phil. Mag. 1924, Vol. 48, Nr. 284; J. Frenkel, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **56**, Heft 5—6, 1924.

kungskreis des Kernes eines benachbarten Atoms. Bei einem genügend ausgedehnten Umlaufskreise kann diese Wirkung sich so stark erweisen, daß das Elektron zum Begleiter des neuen Atoms wird und an seine Stelle ein Elektron der benachbarten Atome tritt. Nachdem es um den neuen Kern eine oder mehrere Umdrehungen gemacht hat, geht das Elektron zu einem anderen Atom usw. von Atom zu Atom, wobei es im Metalle zickzackförmige Wege beschreibt. Die Kohäsionskräfte sind bei den Metallen auf diese Weise vorübergehenden Charakters und machen sich nun so lange geltend, als das Elektron sich im Wirkungskreise zweier Kerne befindet. In den Wanderungen der Elektronen von Atom zu Atom sieht man gerade die Ursache für die metallische Elektrizitätsleitung. Man nimmt an, daß bei Atomen mit sehr ausgedehnten Umlaufskreisen der Valenzelektronen, wie solche z. B. die Umlaufskreise der Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems sind, das Elektron nicht mehr als eine Umdrehung um den Kern machen könne. Mit Verminderung der Exzentrizität der Umlaufskreise werden die Übergänge immer schwieriger, und erst nach mehreren Umdrehungen des Elektrons um den Kern können günstige Bedingungen für den Übergang eintreten. Derartige Bedingungen können z. B. durch das Zusammenfallen der Achsen zweier benachbarten Umlaufskreise unter dem Einfluß der Präzession geschaffen werden, so daß das Aphelium des einen und das Perihelium des anderen einander genügend nahe sind. Abhängig von der Leichtigkeit des Überganges der Elektronen ist die größere oder geringere Leitungsfähigkeit der Metalle. Wo kein Übergang der Elektronen stattfindet, und wo die Kohäsionskräfte von sich aus die Kräfte der elektrostatischen Attraktion zwischen den verschiedennamigen Ionen bilden, da kann auch von einer metallischen Leitung nicht die Rede sein.

2. Zur Erklärung der metallischen Elektrizitätsleitung genügt das Vorhandensein beweglicher Elektronen allein noch nicht, sondern es muß noch die Möglichkeit zugegeben werden, daß genannte Elektronen die Fähigkeit besitzen, die elektrische Energie zu absorbieren. Angenommen, irgendein Metall käme in Berührung mit der Quelle einer elektrischen Spannung. Unter dem Einflusse des elektrischen Feldes absorbieren die valenten Elektronen eine gewisse Menge an Energie, deren Bedeutung von der Größe des Potentials am Aufenthaltsorte des Atoms abhängig ist. Infolge der beständigen Übergänge der Elektronen von Atom zu Atom gehen die „angeregten" Elektronen zu anderen Atomen über, während ihre Plätze von den „nichtangeregten" eingenommen werden, so daß auf diese Weise neue Mengen von Energie absorbiert werden. Das wird so lange geschehen, bis alle Atome des Leiters in „angeregten" Zustand geraten sind, dessen Grad von der Größe des Potentials der Spannungsquelle abhängig ist. Darauf hört die Absorption von Energie auf, der Leiter erweist sich als elektrisiert und zwischen ihm und der Quelle des Feldes ist das Gleichgewicht hergestellt. Um das Erscheinen des Stromes zu bewirken, muß man den Leiter unendlich groß nehmen, oder einen derartigen Mechanismus schaffen, der das Gleichgewicht beständig stört. Als ein solcher Mechanismus erweist sich nun die zweite Quelle der elektrischen Spannung, die an den Leiter angesetzt wird und ein vom ersten verschiedenes Potential besitzt.

3. Die angenäherte Energiemenge, welche man durch den Leiter übertragen, und die Maximalkraft des Stromes, welche man bei Fehlen von Widerstand erhalten könnte, kann man auf folgende Weise berechnen: Wie aus der Theorie des Starkeffekts bekannt ist, absorbieren wasserstoffähnliche Atome unter Einfluß des elektrischen Feldes an Energie

$$W = \frac{3\,h^2 F\, n_1 n_2}{8\,\pi^2\, m\, e\, Z}\ ^{1}),$$

wobei h die Plancksche Konstante, F die Spannung des Feldes, m die Masse des Elektrons, e seine Ladung, Z die Ordnungszahl des Elements und n_1, n_2 — ganze Zahlen bedeuten. Um nun nach Möglichkeit es mit wasserstoffähnlichen Atomen zu tun zu haben, beschränken wir uns auf die Untersuchung von Elementen der ersten Gruppe des periodischen Systems. Diese Elemente haben je ein Valenzelektron, welches sich auf einer äußerst ausgedehnten Bahn fortbewegt. So ist z. B. für Natrium und Kalium das Verhältnis zwischen Perihelumentfernung und Apheliumentfernung entsprechend 0,006 und 0,005 [2]). Daher würde es möglich sein, die Bewegungen der Valenzelektronen auf einem beträchtlichen Teil ihrer Bahn zu betrachten, als ob sie um eine punktförmige Ladung unter dem Einflusse des Coulombschen Feldes zurückgelegt würde. Der Umstand jedoch, daß die Größe der absorbierten Energie nur in der Voraussetzung bestimmt ist, daß wir es mit einem isolierten Atom zu tun haben, hat nur teilweise eine Bedeutung, da man annehmen kann, daß in einem festen Körper die Bewegung der Valenzelektronen einer starken Störung durch die benachbarten Atome nur auf einigen Strecken ihrer Bahn unterworfen sind [3]).

1) Max Born, Vorlesungen über Atommechanik. Berlin 1925. S. 246.
2) Frenkel, l. c. S. 508.
3) Höjendahl, l. c. S. 350.

Außerdem haben wir nur eine annähernde Berechnung angestellt. Die Substitution der entsprechenden Zahlen ergibt für den Bruch $\frac{3h^2}{8\pi^2 me^2}$ den Wert $4{,}10^{-17}$ erg. Wir nehmen ferner an, daß bei jeder Umdrehung um den positiven Kern ein Wechsel der Elektronen stattfinde, und berechnen in dieser Voraussetzung die Menge der Energie, welche im Verlauf einer Sekunde durch ein Kubikzentimeter von Metallen der ersten Gruppe bei einem Potentialgefälle 1 vol/cm gehen muß (für die Zahlen n_1 und n_2 setzen wir den minimalen Wert — Eins). Berechnen wir nun die Stromstärke i, welche bei gleichem Potentialgefälle dieselbe Menge übertragener Energie ergäbe, so erhalten wir nachstehende Tabelle:

Tabelle I.

	Li	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Cu*	*Ag*	*Au*
$i \cdot 10^{-11}$	2,5	3,3	1,6	0,76	0,34	19,3	13,4	10,8

Es ist interessant zu erwähnen, daß, falls man die erhaltenen Werte in abnehmender Reihenfolge ordnet, man fast zu derselben Zahlenfolge gelangt, die sich bei ebenfalls abnehmender Anordnung der experimentellen Werte dieser Größen ergeben würde. Dies ist ersichtlich aus Tabelle 2:

Tabelle II.

„ Berech.	*Cu—Ag—Au—Na—Li—K—Rb—Cs*
Esper.	*Ag—Cu—Au—Na—K—Li—Rb—Cs*

Boreliüs, welcher von anderen Voraussetzungen ausging, erhielt für die maximale Stromstärke gleichfalls sehr hohe Zahlen. Für Silber z. B. gibt er $7{,}10^9$ Amp/cm² an[1]). Tatsächlich aber ist das Leitvermögen selbst der besten Leiter erheblich niedriger als dasjenige, welches den Zahlen der Tabelle I entspricht, und erreicht kaum Werte von der Größenordnung 10^5. Allein das Experiment hat gezeigt, daß mit der Temperaturabnahme die Leitungsfähigkeit bedeutend wächst, und daß bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkte einige Metalle supraleitend werden und ihre Leitungsfähigkeit praktisch fast ins Unendliche geht. Daher stehen die durch Experiment gewonnenen Daten nicht im Widerspruch mit den Zahlen, die wir für die Leitungsfähigkeit einiger Metalle erhalten haben, und bestätigen auch in ihnen die Existenz mächtiger Mechanismen zur Leitung von Energie. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist die Arbeitsfähigkeit dieses Mechanismus stark vermindert. Die Ursache hiervon sind Wärmebewegung der Atome und die Anwesenheit von Fremdstoffen in den Metallen.

1) K. Siebel, Die Elektrizität in Metallen. S. 38.

4. Zur Untersuchung des Einflusses dieser Ursachen wollen wir nun übergehen. Sowohl die Wärmebewegung als auch die Anwesenheit von Fremdstoffen, haben zur Folge, daß ein Teil der Atome ausscheidet und daher unausgenutzt beim Vorgang der elektrischen Leitung bleibt. Die Wärmebewegungen sind asymmetrisch. Die Kohäsionskräfte leisten einen größeren Widerstand bei Annäherung der Atome, als bei ihrer Entfernung, demzufolge sich diese häufiger entfernen als nähern. Nach Debyes Ansicht dient die Wärmeausdehnung der Körper als direkter Beweis hierfür[1]). Da nun die elektrische Leitungsfähigkeit durch den Übergang der Elektronen von Atom zu Atom bedingt ist, und da es ohne weiteres klar ist, daß die Möglichkeit des Überganges desto größer wird, je näher die Atome einander sind, so ist es auch verständlich, daß eine Ungleichmäßigkeit in der Wärmebewegung die Möglichkeit des Überganges verringern muß. Außerdem werden sogar eine identische Annäherung und Entfernung nicht immer gleichbedeutend sein. Nehmen wir beispielsweise an, es sei r die größte Entfernung zwischen den Atomen, bei welcher noch ein Übergang von Elektronen stattfinden kann. Dann kann eine jede Veränderung im Abstande der Atome, welche diesen kleiner als r macht, betreffs des Überganges nichts Neues bieten; sie kann die Möglichkeit des Überganges nicht abändern, gleichzeitig jedoch macht jede Vergrößerung der Entfernung r den Übergang unmöglich. Auf solche Weise wird es bei Temperaturzunahme und folglich auch bei Vergrößerung der Amplitude der Schwingungen immer häufiger und häufiger zu Unterbrechungen im Übergange von Elektronen kommen, und die Zahl der Atome, die am elektrischen Leitungsvorgang teilnehmen, wird immer kleiner werden. Die Zahl der Unterbrechungen wird daher den Wert des Widerstandes bedingen. Da nun die Energie des schwingenden Atoms eine Funktion seiner Amplitude ist, so wird nach dem bekannten Satze der statischen Mechanik die Zahl der Atome mit der Amplitude r im Falle einer stationären Verteilung durch nachstehende Formel ausgedrückt:

$$n = n_0 e^{-\frac{f(r)}{kT}},$$

wobei $f(r)$ den Wert der Ergänzungsenergie, welche der Amplitude r entspricht, bedeutet, während n_0 die Zahl der Atome, welche dem Fehlen der Schwingungen entspricht, bedeutet. Weil nun die elektrische Leitungsfähigkeit proportional der Differenz $n_0 - n$ ist, so kann diese

1) Siehe z. B. Valentiner, Anwendung der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase. S. 52.

durch die Formel $\sigma = A n_0 \left(1 - e^{-\frac{f(r)}{kT}}\right)$ ausgedrückt werden. In erster Näherung erhalten wir: $\sigma = A \frac{n_0 f(r)}{kT}$.

Diese Formel gibt für elektrische Leitungsfähigkeit dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur wie die bekannten Formeln von J. J. Thomson und Lorentz.

5. Wir wollen nun den Einfluß von Fremdstoffen der Betrachtung unterziehen und der Einfachheit wegen annehmen, daß in dem Leiter sich nur Atome zweier Arten vorfinden. Diese Atome unterscheiden sich unter anderem durch die Stärke der Ladung des positiven Kernes voneinander und stellen sozusagen Systeme von verschiedener Mächtigkeit dar. Es erscheint natürlich, wenn wir annehmen, daß ein Elektron leichter in ein mächtigeres Atomsystem übergeht als umgekehrt, und daher kann der Fall eintreten, daß Elektronen in Atomen mit einer höheren Ordnungsnummer stecken bleiben. Ein derartiges Steckenbleiben schafft einerseits ein Teilchen — das Ion, welches negativ geladen ist, während andererseits eines von den Atomen niederer Ordnung, nachdem es sein Elektron verloren hat, sich in ein positives Ion verwandelt. Zwischen zwei derartigen Ionen bildet sich eine elektrostatische Verbindung, und sie bilden ein geschlossenes System, welches aufhört Energie zu übertragen, da der Austausch von Elektronen in ihm aufgehört hat. Auf solche Weise führt die Anwesenheit zweier Arten von Atomen im Körper zu dem Resultate, daß ein Teil von ihnen für den Leitungsprozeß verloren geht. Die Anwesenheit einer größeren Anzahl verschiedenartiger Atome im Körper verändert die Lage nicht wesentlich.

Zur Begründung der Hypothese vom Steckenbleiben der Elektronen kann man folgende Erwägungen anführen:

Die Vermischung von Atomen verschiedenartiger Metalle führt zweifellos zur Störung der Kohäsionskraft, was durch die niedrigere Schmelztemperatur der Metallegierungen bewiesen werden kann.

Bei gegenseitiger Berührung zweier Metalle erhalten beide die gleichen Ladungen von verschiedenem Vorzeichen. Eine derartige Berührungselektrizität ist sehr leicht erklärlich, wenn man ein Steckenbleiben von Elektronen annimmt. Hierbei erweist es sich, daß die Glieder der Voltaschen Spannungsreihe im allgemeinen in der Reihenfolge der Atomnummern aufeinander folgen. So wird z. B. für die Elemente der ersten Gruppe die Reihenfolge die nachstehende sein:

$$Na, Cu, Ag, Au.$$

Wenn wir z. B. annehmen, daß Kupfer und Silber in gegenseitige Berührung kommen, so werden die Elektronen in den Atomsystemen des Silbers stecken bleiben, da diese Systeme mächtiger sind. Das Resultat hiervon wird sein, daß die Kupferatome, nachdem sie ihre Elektronen eingebüßt haben, positiv geladen werden, während die Atome des Silbers, die diese Elektronen an sich gerissen haben, negativ geladen werden. Die Ladungen sind selbstverständlich die gleichen.

Einige Legierungen, wie z. B. $Sb—Cd$ zeigen zugleich mit der metallischen Leitung bei genügend hoher Temperatur eine elektrolytische Leitung[1], welcher Umstand deutlich auf das Vorhandensein von Ionen verschiedenen Vorzeichens hinweist.

Die Folge des Steckenbleibens der Elektronen und der hieraus entstehenden Heteropolarität muß das Erscheinen eines gewissen Ergänzungswiderstandes in den Legierungen sein, welcher nicht von der Wärmebewegung abhängig ist und sogar bei sehr niedrigen Temperaturen bestehen bleibt. Auf diese Weise kann man sich den Widerstand in den Legierungen in der Form

$$R_0 + R_T$$

vorstellen, wobei R_0 konstant, während R_T die Funktion der Temperatur ist. In einigen Fällen kann R_0 im Vergleiche mit R_T größer sein, und wir haben es dann mit einer Legierung zu tun, bei welcher sich die Leitungsfähigkeit wenig mit der Temperatur ändert. In der Tat zeigt das Experiment, daß die elektrische Leitung der Legierungen geringer ist, als nach der Mischungsformel zu erwarten wäre. Die Konstanz der elektrischen Leitfähigkeit einiger Legierungen ist allgemein bekannt.

Fassen wir nun zum Schluß alles oben Gesagte nochmals kurz zusammen, so gelangen wir zu folgenden Resultaten:

1. Die Ursache der elektrischen Leitung in den Metallen ist darin zu suchen, daß die Valenzelektronen die elektrische Energie in sich aufnehmen und, von Atom zu Atom wandernd, dieselbe im ganzen Leiter verbreiten.

2. In den Valenzelektronen besitzen die Metalle mächtige Mechanismen zur Übertragung von elektrischer Energie.

3. Die Wärmebewegungen und die Fremdkörper vermindern sehr bedeutend die Arbeitsfähigkeit dieses Mechanismus. Durch ihre Tätigkeit wird ein Teil der Atome aus dem Prozesse der elektrischen Leitung ausgeschlossen.

1) Siebel, l. c. S. 59.

Taschkent, Physikalisches Institut der Mittelasiatischen Staatsuniversität, 29. März 1926.

(Eingegangen 10. April 1926.)

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.